

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií

Studijní program: B3942 – Nanotechnologie

Studijní obor: 3942R002 – Nanomateriály

Speciální anorganické sloučeniny pro nanotechnologie

Special inorganic compounds for nanotechnology

Bakalářská práce

Autor: **Oleksandr Kovalchuk**

Vedoucí práce: Ing. Jan Grégr

Konzultant: doc. Ing. Eva Košťáková, Ph.D.
(katedra netkaných textilií FP)

V Liberci 1. 10. 2013

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím bakalářské práce a konzultantem.

Datum :

Podpis :

Poděkování:

Rád bych poděkoval především Ing. Janu Grégrovi, za ochotu a cenné připomínky, které mi při zpracování této bakalářské práce poskytl. Dále také patří poděkování doc. Ing. Evě Košťákové, Ph.D. a Ing. Pavlovi Pokornému, Ph.D., u kterých jsem prováděl svou experimentální část. Věnovali mi svůj čas, pomohli při měření a poskytli cenné rady. Chtěl bych poděkovat také RNDr. Věře Vodičkové Ph.D. a Ing. Janě Grabmüllerové, věnovali svůj čas analýze vzorků.

Abstrakt

Tato bakalářská práce je věnována využití acetylacetonátů kovů pro nanotechnologie. Jedná se o acetylacetonáty: hliníku, chromu, kobaltu, mědi a železa. Úvodní část je věnována fyzikálním a chemickým vlastnostem acetylacetonátů kovů, jsou popsány způsoby přípravy acetylacetonátů kovů, používané aplikace těchto acetylacetonátů kovů, jejich rizika a bezpečnost. Poslední experimentální část je věnována přípravě acetylacetonátů kovů a jejich využití k přípravě nanovláken obsahujících acetylacetonát. Další části obsahují výsledky experimentů, jejich diskuse a závěr.

Klíčová slova

acetylacetonáty kovů, oxidy kovů, nanovlákná, nanočástice, zvlákňování.

Abstract

This thesis is devoted to the usage of metal acetylacetonates for nanotechnology. This is about acetylacetonates of aluminum, chromium, cobalt, copper and iron. The first part is devoted to physical and chemical properties of metal acetylacetonates, methods of making metal acetylacetonates, applications for such metals acetylacetonates, their risk and safety. Experimental section deals with preparation of metal acetylacetonates and how to use them to prepare nanofibers containing acetylacetonate. Another part contains the results of experiments, discussion and conclusion.

Keywords

metal acetylacetonate, metal oxide, nanofibers, nanoparticles, fiber spinning.

Obsah

Prohlášení.....	3
Poděkování:.....	4
Abstrakt.....	5
Seznam obrázků.....	7
Seznam grafů.....	8
Seznam zkratk.....	8
Úvod.....	9
1 Literární část.....	10
1.1 Fyzikální a chemické vlastnosti acetylacetonátů kovů.....	10
1.2 Aplikace acetylacetonátů kovů.....	11
1.3 Rizika a bezpečnost práce.....	16
1.4 Nanovlákná s nanočásticemi oxidu acetylacetonátu.....	17
2 Experimentální část.....	19
2.1 Příprava acetylacetonátů kovů.....	19
2.2 Příprava nanovláken obsahujících acetylacetonát kovu.....	22
2.3 Žíhání polymerů s $\text{Fe}(\text{acac})_3$	24
3 Výsledky a jejich diskuse.....	25
3.1 SEM snímky.....	25
3.2 DSC grafy.....	35
3.3 Snímků z optického mikroskopu.....	38
3.4 Žíhání polymerů s $\text{Fe}(\text{acac})_3$	45
Závěr.....	47
Seznam použité literatury.....	48

Seznam obrázků

Obr. 1: Krystalická struktura $\text{Me}(\text{acac})_3$. Krystalická struktura $\text{Me}(\text{acac})_3$. Obrázky struktury acetylacetonátů byly pořízeny na základě cif dat z článků [26] a [27], vytvořené pomocí software DS Visualizer 2,5.....	10
Obr. 2: Molekulární struktura $\text{Me}(\text{acac})_3$	11
Obr. 3: Molekulární struktura $\text{Me}(\text{acac})_2$	11
Obr. 4: Tautomerie keton a enol forma. Převzato z [7].....	11
Obr. 5: Snímky TEM (a) Fe_2O_3 a (b) Fe_3O_4 nanočástic. Převzato z [9].....	13
Obr. 6: Graf XDR (a) Fe_2O_3 a (b) Fe_3O_4 nanočástic. Převzato z [9].....	13
Obr. 7: Graf F2p XPS (a) Fe_2O_3 a (b) Fe_3O_4 nanočástic. Převzato z [9].....	14
Obr. 8: Snímky TEM nanočástic hydrofilního Fe_2O_3 (měřítko = 10 nm). Převzato z [9].....	14
Obr. 9: Snímky TEM nanočástic Fe_2O_3 pokrytých uhlíkovou vrstvou (měřítko = 10 nm). Převzato z [9].....	15
Obr. 10: Měrná elektrická vodivost v závislosti na množství přidaného $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (korbanizace při 700 °C a 800 °C). Převzato z [15].....	18
Obr. 11: Snímky SEM po karbonizaci při 800 °C obsahujících různé množství (wt.%) $\text{Fe}(\text{acac})_3$: 19	
Obr. 12: Scéma DC zvlákňování z trnu (kovové tyčky). Převzato z [24].....	23
Obr. 13: Schéma AC zvlákňování. Převzato z [25].....	24
Obr. 14: Snímek SEM acetylacetonátu chromitého.....	25
Obr. 15: Snímek SEM acetylacetonátu hlinitého.....	25
Obr. 16: Snímek SEM acetylacetonátu kobaltnatého.....	26
Obr. 17: Snímek SEM acetylacetonátu kobaltitého.....	26
Obr. 18: Snímek SEM acetylacetonátu kobaltitého.....	27
Obr. 19: Snímek SEM acetylacetonátu měďnatého.....	27
Obr. 20: Snímek SEM acetylacetonátu železitého.....	28
Obr. 21: Snímek SEM PVB (DC zvlákňování).....	29
Obr. 22: Snímky SEM PVB + acetylacetonát hlinitý (DC zvlákňování).....	29
Obr. 23: Snímky SEM PVB + acetylacetonát kobaltnatý (DC zvlákňování).....	30
Obr. 24: Snímek SEM PVB + acetylacetonát měďnatý (DC zvlákňování).....	30
Obr. 25: Snímek SEM PVB + acetylacetonát železitý (DC zvlákňování).....	31
Obr. 26: Snímek SEM PVB + acetylacetonát železitý (DC zvlákňování).....	31
Obr. 27: EDS analýza PVB + acetylacetonát železitý (DC zvlákňování).....	31
Obr. 28: Snímek SEM PVB + acetylacetonát chromitý (AC zvlákňování).....	32
Obr. 29: Snímek SEM PVB + acetylacetonát hlinitý (AC zvlákňování).....	32
Obr. 30: Snímek SEM PVB + acetylacetonát kobaltitý (AC zvlákňování).....	33
Obr. 31: Snímek SEM PVB + acetylacetonát železitý (AC zvlákňování).....	33
Obr. 32: Snímek SEM PVB + acetylacetonát železitý (AC zvlákňování).....	33
Obr. 33: EDS analýza PVB + acetylacetonát železitý (AC zvlákňování).....	34
Obr. 34: Acetylacetonát chromitý, snímek z optického mikroskopu (měřítko = 100 μm).....	38
Obr. 35: Acetylacetonát hlinitý, snímek z optického mikroskopu.(měřítko = 100 μm).....	39
Obr. 36: Acetylacetonát chromitý, snímek z optického mikroskopu (měřítko = 100 μm).....	39
Obr. 37: Acetylacetonát kobaltitý, snímek z optického mikroskopu (měřítko = 100 μm).....	40
Obr. 38: Acetylacetonát měďnatý, snímek z optického mikroskopu (měřítko = 100 μm).....	40
Obr. 39: Acetylacetonát železitý, snímek z optického mikroskopu (měřítko = 100 μm).....	41
Obr. 40: Acetylacetonát chromitý, snímek z optického mikroskopu (měřítko = 100 μm).....	42
Obr. 41: Acetylacetonát hlinitý, snímek z optického mikroskopu.(měřítko = 100 μm).....	42
Obr. 42: Acetylacetonát kobaltnatý, snímek z optického mikroskopu (měřítko = 100 μm).....	43
Obr. 43: Acetylacetonát kobaltitý, snímek z optického mikroskopu (měřítko = 100 μm).....	43
Obr. 44: Acetylacetonát měďnatý, snímek z optického mikroskopu (měřítko = 100 μm).....	44

Obr. 45: Acetylacetonát železitý, snímek z optického mikroskopu (měřítko = 100 μm).....	44
Obr. 46: Snímek SEM PVB + acetylacetonát železitý po spálení (pokus č.1).....	45
Obr. 47: Snímek SEM PVB + acetylacetonát železitý po spálení (pokus č.1).....	45
Obr. 48: EDS analýza PVB + acetylacetonát železitý po spálení (pokus č.1).....	46
Obr. 49: EDS analýza PVB + acetylacetonát železitý po spálení (pokus č.1).....	46
Obr. 50: Snímek SEM PVB + acetylacetonát železitý po spálení (pokus č.2).....	47
Obr. 51: Snímek SEM PVB + acetylacetonát železitý po spálení (pokus č.2).....	47

Seznam grafů

Graf 1: DSC graf PVB.....	35
Graf 2: DSC graf acetylacetonát chromitý + PVB.....	35
Graf 3: DSC graf acetylacetonát hlinitý + PVB.....	36
Graf 4: DSC graf acetylacetonát kobaltitý + PVB.....	36
Graf 5: DSC graf acetylacetonát měďnatý + PVB.....	37
Graf 6: DSC graf acetylacetonát železitý + PVB.....	37

Seznam zkratk

acac	Acetylacetonát
DNK	Deoxyribonukleová kyselina
DSC	Diferenční kompenzační kalorimetrie
EDS	Elektronově disperzní spektrometr
FT IR	Fourier transform infrared spectroscopy
NPs	nanoparticles
PAN	Polyakrylnitril
PVB	Polyvinyl butyral
RFA	Roentgenová fluorescenční analýza
ROS	Reactive oxygen species
SEM	Rastrovací elektronový mikroskop
TMAOH	tetramethylamoniumhydroxid
XRD	Rentgenová difrakční analýza
XPS	rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Úvod

Acetylacetonátové komplexy mají cenné fyzikální a chemické vlastnosti. Tato sloučeniny se používají jako katalyzátory, přísady do nafty, jsou vysoce těkavé a mají nízkou teplotu rozkladu. Důležitým je využití acetylacetonátů kovů jako prekursoru pro syntézu nanočástic oxidů kovů. Představují širokou třídu velmi dobře prozkoumaných materiálů, vzhledem k jejich zajímavým katalytickým, elektronickým a magnetickým vlastnostem a širokému rozsahu možných aplikací, jako je magnetická rezonance (MRI), solární články a heterogenní katalýza. Prekursor acetylacetonátů kovů mohou být použity pro přípravu různých oxidů kovů, přičemž obecně syntéza více oxidů umožňuje použití jednoho reaktoru. Prekursor acetylacetonátů kovů nejsou tak často používané jako alkoxidy kovy nebo halogenidy kovů pro syntézu nanooxidů kovů, a to navzdory skutečnosti, že jsou široce dostupné komerčně a jsou levné [1].

Cílem mé práce je seznámit se s metodami přípravy acetylacetonátů kovů a nanočástic oxidů kovu z acetylacetonátů kovů, dále též možnost využití acetylacetonátů pro dotování polymerních nanovláken, získávaných elektrospinningem.

1 Literární část

1.1 Fyzikální a chemické vlastnosti acetylacetonátů kovů

Acetylacetonát chromitý

Rozpustnost ve vodě N/A g/l (20 °C), bod tání: 216 °C, bod varu 340 °C, molární hmotnost: 349,32 g/mol, hustota: 1,35 g/cm³ (20 °C) [2].

Acetylacetonát hlinitý

Rozpustnost ve vodě 2,5 g/l (20 °C), bod tání: 190-193 °C, bod varu 315 °C, molární hmotnost: 324,31 g/mol, hustota: 1,27 g/cm³ (20 °C) [3].

Acetylacetonát kobaltnatý

Rozpustnost ve vodě 4,8 g/l (20 °C), bod tání: 165-170 °C, molární hmotnost: 257,15 g/mol, hustota: N/A g/cm³ (20 °C) [4].

Acetylacetonát mědnatý

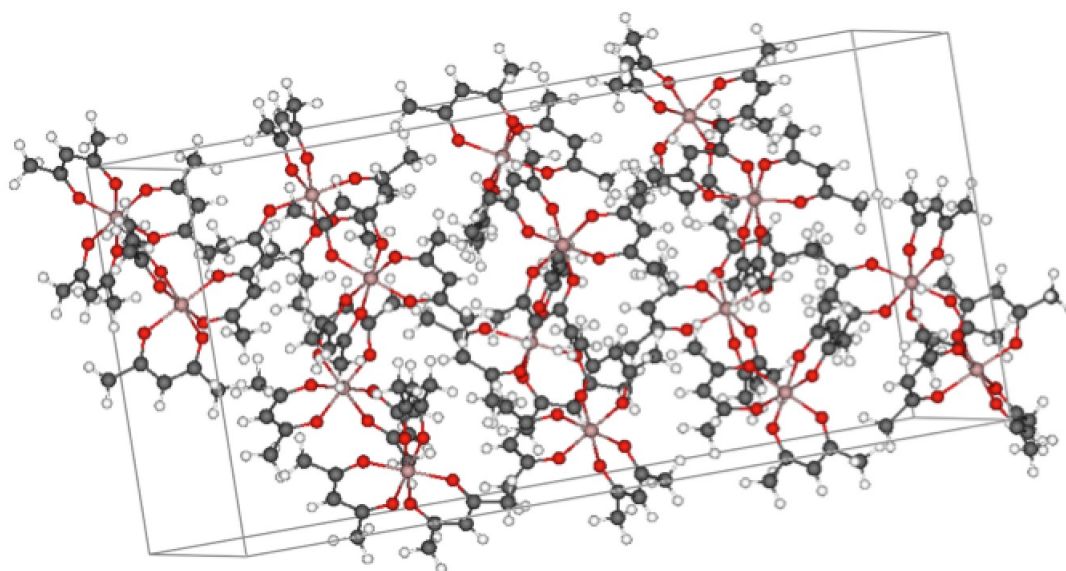
Rozpustnost ve vodě N/A g/l (20 °C), bod tání: 286 °C, molární hmotnost: 261,76 g/mol, hustota: N/A g/cm³ (20 °C) [5].

Acetylacetonát nikelnatý

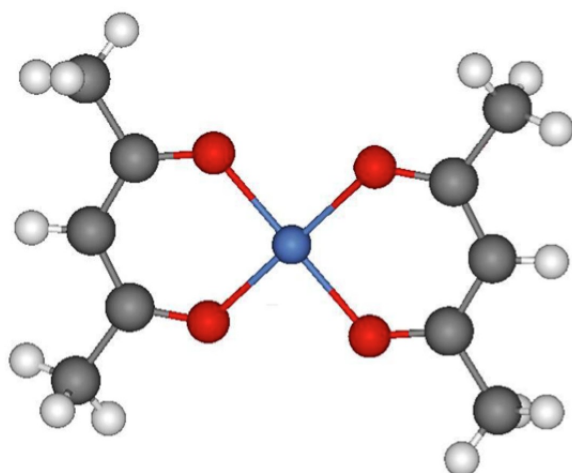
Rozpustnost ve vodě N/A g/l (20 °C), bod tání: 230 °C, molární hmotnost: 256,91 g/mol, hustota: N/A g/cm³ (20 °C) [6].

Acetylacetonát železitý

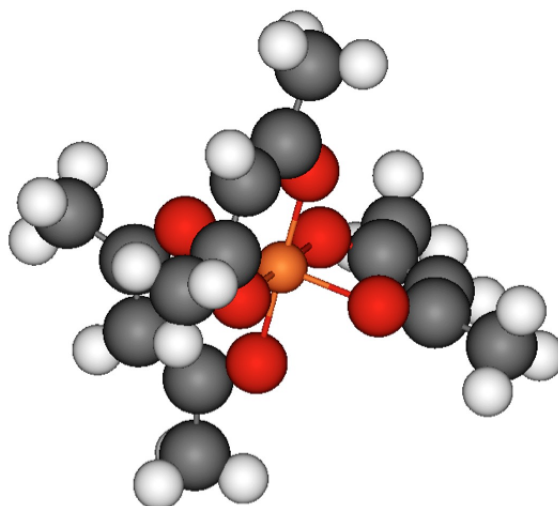
Rozpustnost ve vodě N/A g/l (20 °C), bod tání: 179 °C, molární hmotnost: 353,17 g/mol, hustota: 5,24 g/cm³ (20 °C) [7].



Obr. 1: Krystalická struktura $\text{Me}(\text{acac})_3$. Krystalická struktura $\text{Me}(\text{acac})_3$. Obrázky struktury acetylacetonátů byly pořízeny na základě cif dat z článků [26] a [27], vytvořené pomocí software DS Visualizer 2,5

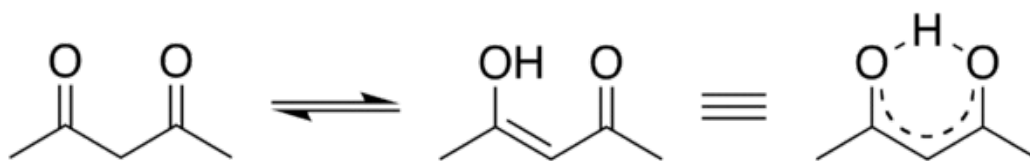


Obr. 3: Molekulární struktura $\text{Me}(\text{acac})_2$



Obr. 2: Molekulární struktura $\text{Me}(\text{acac})_3$

V acetylacetonu existuje tautomerní rovnováha dvou různých struktur Obr.1 (keton a enol formy):



Obr. 4: Tautomerie keton a enol forma. Převzato z [7].

Vodík skupiny $\text{C}(\text{OH})$ enolové formy (která je v rovnováze kolem 75%) se snadno nahradí kovem, kyslík skupiny CO je schopen s nimi vytvořit donor-akceptorovou vazbu. Tímto pádem, každá molekula acetylacetonátu je vázaná s kovem dvěma svými částmi. Acetylacetonáty jsou známy pro velkou řadu prvků. Většina z nich může být získána smícháním acetylacetonu s vodní suspenzí čerstvě vysrážených hydroxidů kovů. Většina acetylacetonátů kovů je málo rozpustných ve vodě (nepatří k elektrolytům), ale jsou dobře rozpustné v organických rozpouštědlech (dokonce i v uhlovodících). Příkladem mohou být černý $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ (teplota rozkladu 150°C) a červeno-fialový $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, který sublimuje ve vakuu bez rozkladu [8].

1.2 Aplikace acetylacetonátů kovů

Syntéza nanočástic oxidů kovů

Acetylacetonáty kovů mohou být použity pro přípravu různých oxidů kovů, přičemž obecně syntéza více oxidů umožňuje použití jednoho reaktoru.

Syntéza nanočástic Fe₂O₃:

Acetylacetonát železitý (4 g) a oktylalkohol (20 ml) smícháme v 100 ml dvouhrdlé kádince s kulatým dnem, mícháme během 1 hodiny. Reakční směs se zahřeje na teplotu 210 °C po dobu 30 minut a nechá po dobu 2 hodin, čímž se získá černohnědá disperze při 210 °C. Směs se ochladí na teplotu místnosti a produkt se vysráží přidáním ethanolu (30 ml). Odstředění při 4000 otáčkách za minutu, byly provedeny opakované promytí ethanolem a toluenu po dobu 10 minut, čímž se získá Fe₂O₃ nanočástice. Získané částice by mohly být snadno dispergované v uhlovodíkových rozpouštědlech, jako je toluen, hexan, a chlorbenzen [9].

Syntéza nanočástic Fe₃O₄:

Acetylacetonát železitý (2,66 g), acetylacetonát železnatý (0,96 g), a 1,2-hexadekanediol (2,93 g) a oktanol (20 ml) smícháme v 100 ml dvouhrdlé kádince s kulatým dnem, mícháme během 1 hodiny. Reakční směs se zahřeje na teplotu 210 °C po dobu 30 minut a nechá po dobu 2 hodin, čímž se získá černohnědá disperze při 210 °C. Produkt se ochladí na teplotu místnosti. Zpracování reakční směsi pro nanočástice Fe₃O₄ je identická jako u nanočástic Fe₂O₃ [9].

Syntéza hydrofilních nanočástic Fe₂O₃:

Odstraňování organických povrchově aktivních látek na povrchu nanočástic proveden pomocí tetramethylamoniumhydroxidu (TMAOH). Pevné hydrofilní nanočástice (1 g) se smísí s 1M TMAOH (20 ml), a pak ultrazvukové vlny byly použity do směsi po dobu 30 minut. Centrifugací a promytí hexanem a acetonem, byly získány hydrofilní nanočástice [9].

Syntéza nanočástic pokrytých uhlíkovou vrstvou (carbon-coated) Fe₂O₃:

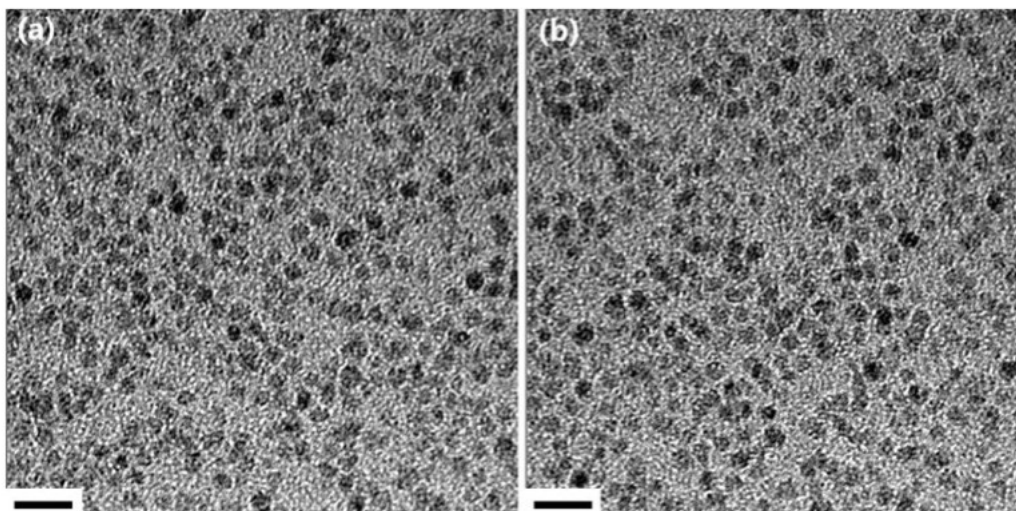
Hydrofilní Fe₂O₃ nanočástice (0,5 g) a D-glukóza (3 g) se smíchá s destilovanou vodou (30 ml), následuje převod do autoklávu kapacitou 50 mL s teflonovou vložkou z nerezové oceli, a potom uzavře a zahřívá na 180 °C po dobu 24 hodin. Výsledné směsi vyrobené pevné produkty, filtrací a promytím destilovanou vodou a ethanolem. Karbonizace D-glukózy bylo provedeno žíháním při 400 °C po dobu 15 hodin v argonovém plynu [9].

V posledním desetiletí příprava nanočástic magnetických kovů zahrnutých grafitickým uhlíkem aktivně se využívá. Tento zájem byl hlavně řízen aplikačním potenciálem těchto magnetických kovových nanomateriálů v mnoha oblastech jako magnetická záznamová média, magnetické tonery v xerografii, kontrastní látka při magnetické rezonanci a katalyzátory. Je dobře známo, že kovové částice ve velikosti nanometrů mají tendenci být snadno zoxidovaly v oxidačním prostředí. V případě nanočástic pokrytých uhlíkovou vrstvou, vnější povlak uhlíku může chránit kovové nanočástice proti oxidaci a degradaci [10].

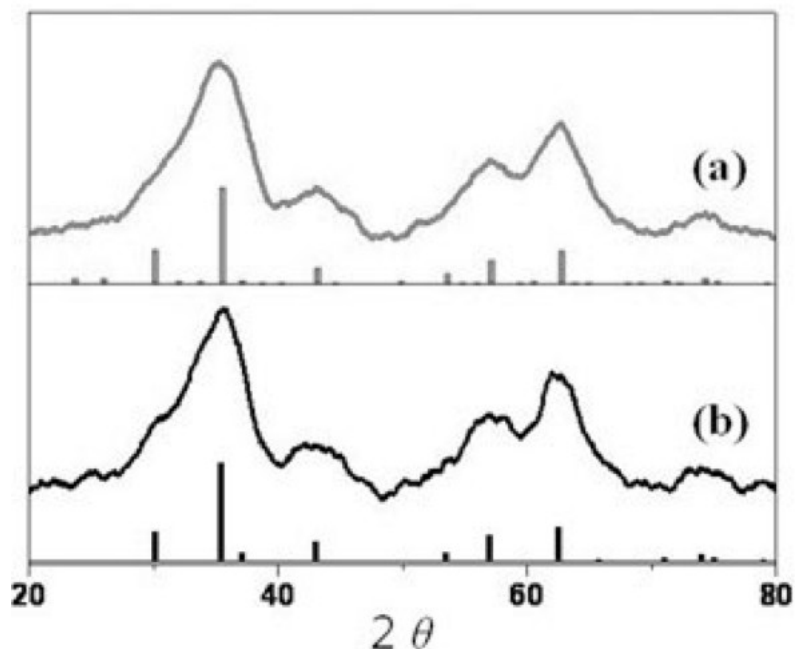
Charakterizace produktů

Snímky transmisního elektronového mikroskopu (TEM) obou typů nanočástic jasně ukazují monodispergované kulovitý tvar (obr. 2). Snímky z vysokorozlišovacího

transmisního elektronového mikroskopu TEM (HRTEM) ukazují, že průměrné průměry jsou $2,3 \pm 0,2$ nm a $2,2 \pm 0,2$ nm pro Fe_2O_3 a Fe_3O_4 nanočástic příslušně. Prášková rentgenová difrakce (XRD) ukazuje typický vzor pro krychlový oxid železa (JCPDS karta č. 39-1346 pro Fe_2O_3 a JCPDS karty č. 89-4319 pro Fe_3O_4 , obr. 3). XRD údaje nerozlišují fáze mezi Fe_2O_3 a Fe_3O_4 nanočásticemi. Z dat XRD bylo možné úspěšně odhadnout velikost částic, za použití Debye-Scherrerovy rovnice, s průměry 2,1 a 2,0 nm pro Fe_2O_3 a Fe_3O_4 nanočástic příslušně, které jsou v dobré shodě s průměry, měřeno z TEM snímků [9].

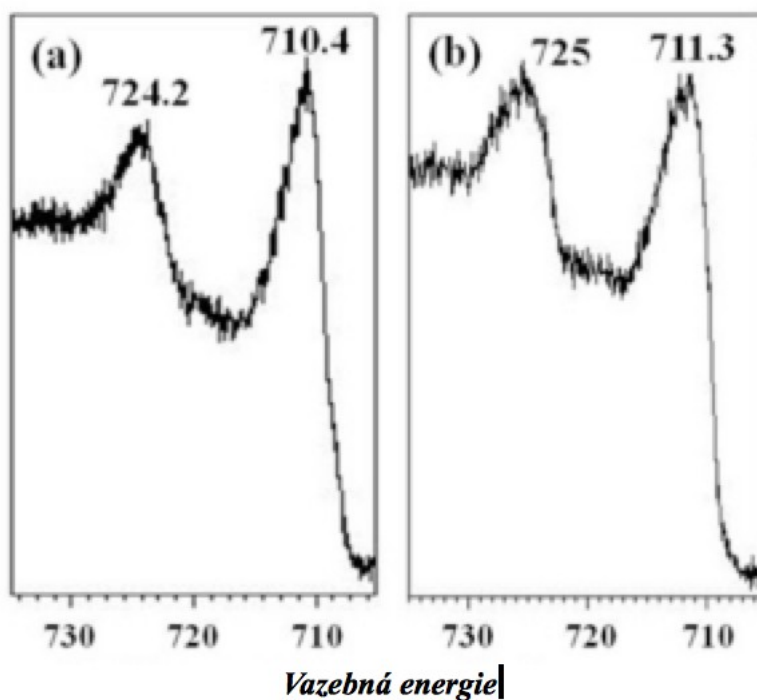


Obr. 5: Snímky TEM (a) Fe_2O_3 a (b) Fe_3O_4 nanočástic. Převzato z [9].

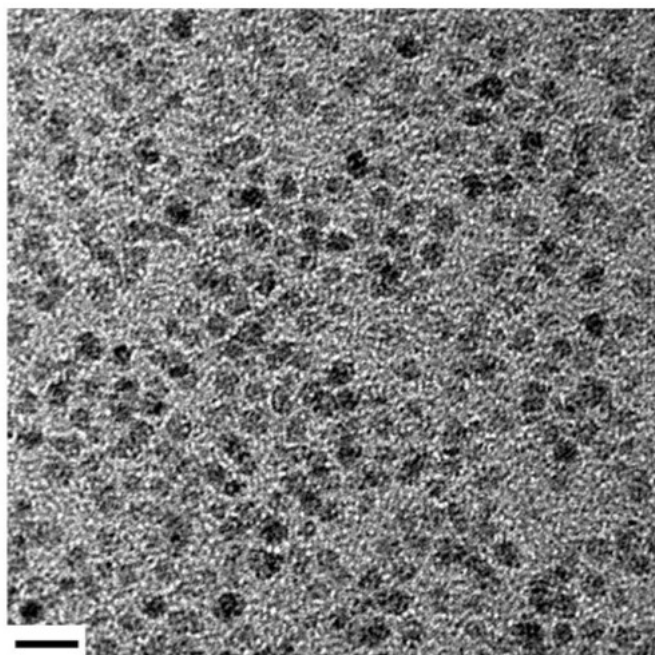


Obr. 6: Graf XDR (a) Fe_2O_3 a (b) Fe_3O_4 nanočástic. Převzato z [9].

Oxidační stavy železa ukazuje rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS), lze získat hodnoty $\text{Fe}2p_{3/2}$ (710,4 eV) a $\text{Fe}2p_{1/2}$ (724,2 eV) pro Fe_2O_3 a $\text{Fe}2p_{3/2}$ (711,3 eV) a $\text{Fe}2p_{1/2}$ (725,0 eV) pro Fe_3O_4 . Vysoká vazebná energie $\text{Fe}2p_{3/2}$ pro Fe_3O_4 ve srovnání s Fe_2O_3 pochází z Fe^{2+} iontů (obr. 4).

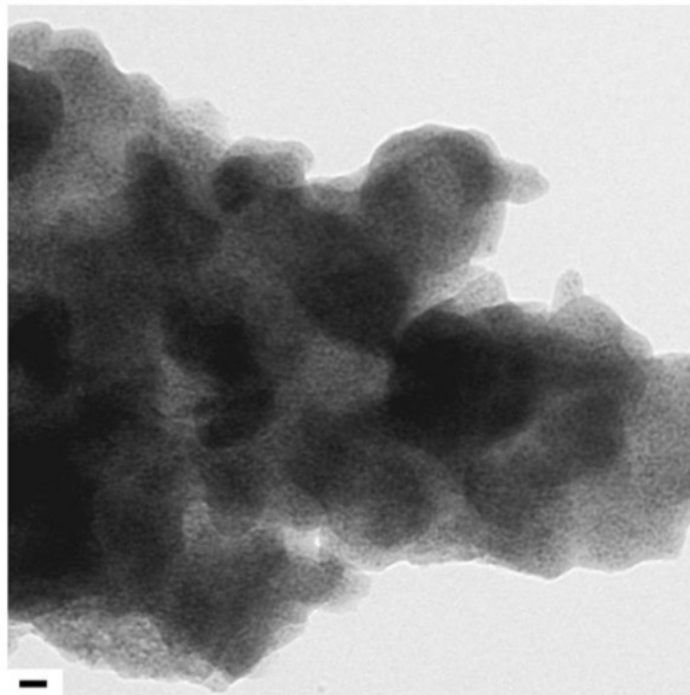


Obr. 7: Graf $\text{Fe}2p$ XPS (a) Fe_2O_3 a (b) Fe_3O_4 nanočástic. Převzato z [9].



Obr. 8: Snímky TEM nanočástic hydrofilního Fe_2O_3 (měřítko = 10 nm). Převzato z [9].

Obr. 5 ukazuje na hydrofilní vlastnosti, nezměněné velikost a tvar hydrofilního Fe_2O_3 v H_2O po zpracování TMAOH.



Obr. 9: Snímky TEM nanočástic Fe_2O_3 pokrytých uhlíkovou vrstvou (měřítko = 10 nm). Převzato z [9].

Nanočástice pokryté uhlíkovou vrstvou je možno získat pomocí hydrotermální reakce a postupem žíhání. Jak je možné vidět na obr. 6, částice Fe_2O_3 jsou dobře rozptýlené a vloženy do uhlíku, mají vyhrazený tvar a velikost. Získané kompozity jednoznačně mají dobře dispergované částice s vysokou kvalitou. Nanočástice pokryté uhlíkem jsou užitečné materiály pro Li-ion baterie a bio-imaging [9].

Chemické senzory

Chemické senzory využívající změnu vodivosti povrchu založenou na možnosti tenkých polovodičových vrstev oxidu kovů o přirozené vodivosti typu n (např. SnO_2 , TiO_2 , ZnO) mohou absorbovat na svém povrchu a za vyšší teploty ionizovat kyslík. Absorbce vede k vazbě volných elektronů a vytvoření volné vrstvy pod povrchem polovodiče. Pokud se nyní v atmosféře objeví redukující plyn, anionty kyslíku na povrchové vrstvě vstupují do reakce s redukujícími molekulami plynu. Tloušťka vrstvy kyslíkových aniontů klesá a vodivost se zvyšuje. Jestliže se naopak v atmosféře vyskytne oxidující plyn (O_3 , NO_2 , Cl_2), vede to při jeho sorpci k dalšímu odčerpání volných elektronů a růstu elektrického odporu. Pokud je polovodičový materiál přirozené vodivosti typu p (NiO nebo Cu_2O), bude se chovat opačně v tom smyslu, že jeho odpor poroste v přítomnosti redukujících plynů a bude klesat v přítomnosti plynů oxidujících.

Povrch některých organických látek, také vykazuje schopnost vstoupit do vratné chemické reakce s plyny nebo páry. Princip změny vodivosti je ve vysoce pohyblivé (delokalizované) vazbě π -elektronů v systému konjugovaných dvojných vazeb. Bylo zjištěno, že například kovové komplexy acetylacetonátů mohou být použity pro přípravu tenkých vrstev. Acetylacetonáty uložené na polovodivý oxid kovu, nebo na polymerní uhlíkový řetězec obsahující karbonylovou skupinu mohou mít přímo funkci senzoru na redukující plyny [11].

1.3 Rizika a bezpečnost práce

Rychlý rozvoj nanotechnologií by mohl vést k uvolnění velkého množství umělých nanomateriálů do životního prostředí, dokud nebudou realizovány vhodné předpisy a kontrola přítomnosti nanočástic v ovzduší. K aktuální ekotoxicitě umělých nanomateriálů nejsou poskytovány dostatečné informace o potenciálním vlivu nanomateriálů na reálné prostředí. Například v některých vodních prostředích jsou rozptýleny různé toxické látky jako arsen, Pb, Cu, pesticidy atd. Tyto toxické látky se mohou rychle nahromadit na povrchu nanomateriálů. Většina umělých nanomateriálů se zdá být bezpečnými syntetickými médii, zejména při nízkých koncentracích ($< 100 \text{ mg / L}$). Nicméně, tato šetření platí pouze na interakci samostatných nanomateriálů s modelovými organismy. Tyto nálezy nemusí být platné v přirozeném vodním prostředí, kde je přítomno také mnoho jiných toxických látek. Pro vyhodnocení životní bezpečnosti nanomateriálů je důležité, aby zahrnoval možný kombinovaný účinek nanomateriálů na pozadí toxických látek [12].

Reaktivní formy kyslíku

U některých typů částic, čím menší jsou, tím větší je jejich poměr povrchu k objemu a tím vyšší je jejich chemická reaktivita a biologická aktivita. Větší chemická reaktivita nanomateriálů může mít za následek zvýšenou produkci reaktivních forem kyslíku (ROS), včetně volných radikálů. Produkce ROS byl nalezen v nejrozličnějších nanomateriálech, včetně uhlíkových fullerenů, uhlíkových nanotrubic a nanočástic oxidů kovů. ROS a produkce volných radikálů, je jedním z hlavních mechanismů toxicity nanočástic; to může vést k oxidačnímu stresu, zánětu a následnému poškození bílkovin, membrán a DNK [13].

Nanooxid železa

Jako jeden z důležitých nanomateriálů, nanočástice oxidu železa (Fe_3O_4 NPs) jsou široce používány v odstranění nečistot, jakož pigmenty, katalyzátory a magnetické vrstvy. Tyto obecné aplikace mají za následek uvolnění značného množství nezpracovaného Fe_3O_4 NP do životního prostředí. Byly vypracovány zprávy o posouzení rizik pro životní prostředí z Fe_3O_4 NP v přirozeném prostředí.

Studium toxicity Fe_3O_4 NP v kombinaci s arsenem pomocí *Tetrahymena pyriformis* (vejcovka hruškovitá) ukázal, že Fe_3O_4 NP jsou především akumulované v potravinářských vakuolách *T. pyriformis*. V experimentálních dávkách Fe_3O_4 NP

samotné byly nejen netoxické, ale ve skutečnosti podporovaly růst *T. pyriformis*. Inhibice As (V) toxicitě Fe_3O_4 NP oslabena v průběhu času, pravděpodobně proto, že množství trojmocného arsenu se zvýší a vede k nerovnováze mezi oxidanty a antioxidanty, což má za následek oxidační poškození a buněčné smrti. Fe_3O_4 NP jsou široce používány pro úpravu kontaminované vody. Proto, větší pozornost by měla být věnována toxicitě kombinovaným účinkům As (V) a Fe_3O_4 NP a dalšímu studiu přesného mechanismu [14].

Nanooxid hliníku

Nanooxid hliníku sám nevytváří významné zdravotní problémy, zejména při nízkých koncentracích. Nicméně, výrazně zvyšuje toxicitu arsenu As (V), která je závislá na koncentraci nanooxidu hliníku.

Interakce As (V) s nano- Al_2O_3 hraje důležitou roli při toxickém účinku. Například, v experimentu s počáteční koncentrací As (V) 3,6 mg / l, přidání nano- Al_2O_3 se nejprve zvýšila celková toxicita. Nicméně, pokud přidané množství bylo větší než 50 mg / l, celková toxicita se snížila. To by mohlo být způsobeno adsorpcí As (V) na nano- Al_2O_3 , což výrazně snižuje koncentraci rozpustného arsenu po přidání velkého množství nano- Al_2O_3 [12].

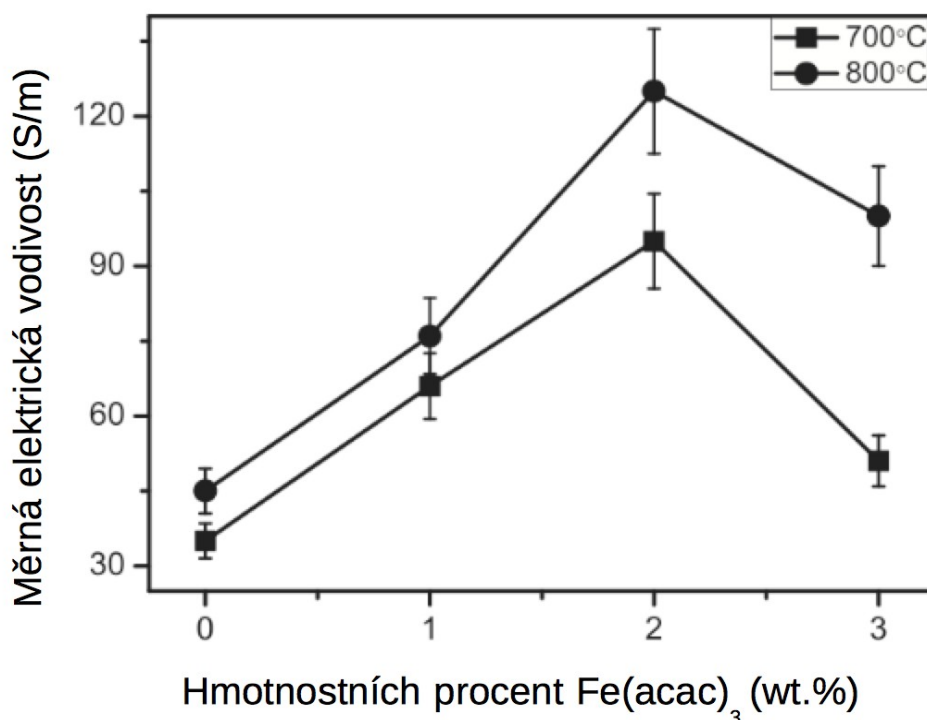
1.4 Nanovlákná s nanočásticemi oxidu acetylacetoátu

Vzhledem k vývoji multifunkčních materiálů, které se stávají populární, v poslední době značné výzkumy byly provedeny u kompozitních nanovláken. Různé nanomateriály byly úspěšně připravené nejčastěji za použití metod, jako je termochemické, elektrochemické a elektrospinning. Po vnašení nanomateriálů do nanovláken, nanovlákná mohlo by vykazovat lepší elektrické, magnetické, optické a chemické vlastnosti, a následně rozšířit jeho spektrum použití.

Nanočástice Fe_3O_4 , obvykle ve velikosti od několik nanometrů až mikrometrů, jsou docela levné, netoxické a superparamagnetickými materiály při pokojové teplotě, proto jsou dobrými kandidáty jako přísada do kompozitních nanovláken.

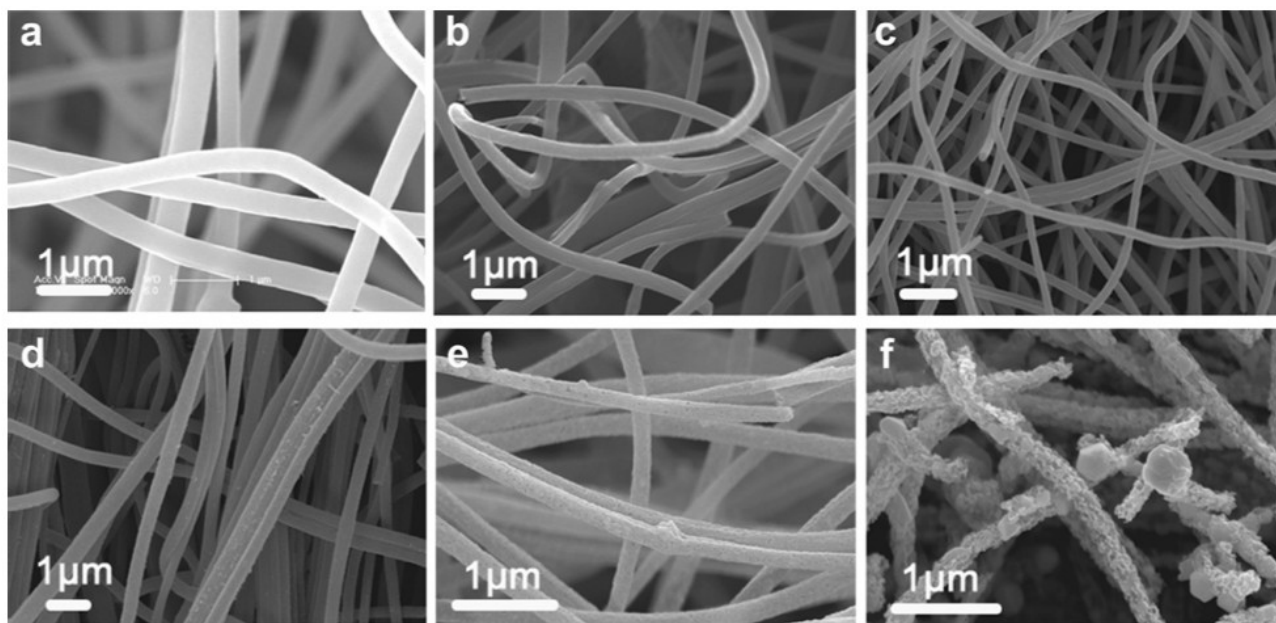
Elektrostatické zláknování je široce uznáván jako jeden z nejúčinnějších metod k přípravě kompozitních nanovláken [15].

Acetylacetonát železitý byl využit pro dopování PAN nanovláken připravené elektrospinningem. Po vyžhání nanovláken PAN na 800 °C vznikají uhlíková nanovlákná s nanočásticemi Fe_3O_4 . Produkt vykázal zřetelně vyšší elektronovou vodivost než nanovlákná nedopovaná $\text{Fe}(\text{acac})_3$.



Obr. 10: Měrná elektrická vodivost v závislosti na množství přidaného $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (karbonizace při 700 °C a 800 °C). Převzato z [15].

Obr. 10 ukazuje SEM snímky kompozitních vláken, obsahujících různé množství $\text{Fe}(\text{acac})_3$, po karbonizaci při 800 °C. Průměry vláken se mírně mění s obsahem $\text{Fe}(\text{acac})_3$, většinou v rozmezí od 300 nm do 400 nm. Příliš $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (9% hmotn.) má za následek tlustší vrstvy kolem vláken a poruchy délky vláken, jak je vidět na obr. 11 (f). Zdá se, že nadměrný obsah $\text{Fe}(\text{acac})_3$ má škodlivý vliv na kontinuitu vláken. Komplexní vliv obsahu $\text{Fe}(\text{acac})_3$ na průměr vláken, může být řízen dvěma faktory: přidání $\text{Fe}(\text{acac})_3$ dělá roztok viskóznější, což má za následek vlákno s větším průměrem, reakce při stabilizaci a karbonizaci mohou vést k rozkladu $\text{Fe}(\text{acac})_3$ a jeho reakcí s PAN mít za následek menší průměry vláken [15].



Obr. 11: Snímky SEM po karbonizaci při 800 °C obsahujících různé množství (wt.%) $\text{Fe}(\text{acac})_3$:
(a) 0% (b) 0,5% (c) 1% (d) 2% (e) 3% (f) 9%. Převzato z [15].

2 Experimentální část

2.1 Příprava acetylacetonátů kovů

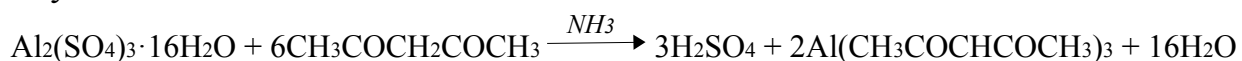
Příprava obecně

Rozpustíme sůl, obsahující příslušný kation kovu ve vodě. Přidáme směs amoniaku a acetylacetonu. Směs vychladíme, aby došlo ke krystalizaci acetylacetonátů kovů. Vzniklé krystaly (sraženiny) zfiltrujeme nejlépe za sníženého tlaku použitím Büchnerovy nálevky a promyjeme ledovou vodou, abychom vymyli zbylé anorganické soli. Produkt opatrně vysušíme. Případné přečištění produktu provedeme rekrytalizací ve speciálních organických rozpouštědlech. Rotpustnost acetylacetonátů kovů bývá obvykle velmi silně závislá na teplotě.

Příprava trisacetylacetonátu hlinitého

Princip:

Trisacetylacetonát hlinitý připravuje se reakcí hexadekahydrátu síranu hlinitého a acetylacetonátu.



Pracovní postup:

Do kádinky pipetou odměříme acetylaceton 5,5 ml, dále přilejeme destilovanou vodu 65 ml a poté 12,9 ml připraveného NH_3 . Potom ve 150 ml kadince rozpustíme 4,859 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ v 48 ml destilované vody. Tento roztok přidáme k amoniakálnímu roztoku acetylacetonu po malých dávkách a občasné promícháme. Poté

zkontrolujeme pH roztoku pomocí pH papírku. Pokud roztok není kyselý, není nutné opravovat pH přikapáváním amoniaku, tak aby byl roztok neutrální (až do 7-8 pH). Roztok necháme stát 15 minut a občas promícháme. Před filtrací roztok ochladíme ve vodní lázni s ledem. Roztok zfiltrujeme a promyjeme 160 ml studené destilované vody na Büchnerově nálevce po dobu 10 minut.

Přečištění a rekrystalizace $\text{Al}(\text{acac})_3$ probíhalo rozpuštěním v cyklohexanu. $\text{Al}(\text{acac})_3$ částečně rozpustíme přibližně ve 400 ml cyklohexanu. Vzniklý roztok pomalu přivedeme k varu na elektrickém vařiči. Homogenní vrchní část roztoku odlejeme do kádinky umístěné v ledové vodní lázni, kde po určité době za míchání vypadnou z roztoku krystalky $\text{Al}(\text{acac})_3$. Vrchní část chlazeného roztoku (bez krystalků) přelejeme zpět do kádinky umístěné na vařiči a krystalky převedeme do krystalizační misky, kde je necháme volně doschnout. Tento postup opakujeme, dokud díky stálému odebrání krystalků se nepodaří rozpustit i poslední nerozpuštěné $\text{Al}(\text{acac})_3$ v matečném roztoku [16].

Příprava trisacetylacetonátu kobaltnatého

Princip:

Acetylacetonát kobaltnatý tvoří růžové krystaly, rozpustné v organických rozpouštědlech a nerozpustné ve vodě. Používá se zejména pro syntézy dalších organických látek.

Acetylacetonát kobaltnatý připravuje se reakcí acetylacetonátu s chloridem kobaltnatým v zásaditém prostředí.

Pracovní postup:

Acetylaceton (4 ml, 0,04 mol) je pomalu a za stálého míchání přidáván k roztoku NaOH (1,6 NaOH + 15 ml destilované vody). Teplota během směšování by měla být 40°C. Všechny bílé pevné části musí být rozpuštěny intenzivním mícháním, nebo přidáním několika mililitrů destilované vody. Vzniklý žlutý roztok je přidáván kapku po kapce (s důkladným mícháním během 10 minut) k roztoku chloridu kobaltnatého (4,8 g, 0,02 mol). Vzniklou růžovou sraženinu přefiltrujeme a promyjeme 50 ml studené destilované vody. Vlhké krystaly rozpustíme v horké směsi 39 ml 95% ethanolu a 26 ml chloroformu. Vzniklý červený roztok přivedeme k varu a necháme ochladit na laboratorní teplotu a poté dochladíme ledem a necháme volně krystalizovat. Vzniklé krystaly odfiltrujeme na Büchnerově nálevce, promyjeme 10 ml studeného ethanolu a vysušíme v sušárně při 80 °C [17].

Příprava trisacetylacetonátu mědnatého

Acetylacetonát mědnatý je modrá krystalická látka tvořící jehličkovité krystaly. Rozpouští se v organických rozpouštědlech a je téměř nerozpustný ve vodě. Bod tání je 245 °C. Za normálních podmínek je acetylacetonát stabilní ale možné jsou prudké reakce se silnými oxidačními činidly. Prach acetylacetonátu může za určitých podmínek vybuchovat.

Princip:

Acetylacetonát mědnatý připravíme reakcí mědnatého kationtu s acetylacetonovým aniontem, který vzniká smícháním acetylacetonu a amoniaku.

Pracovní postup:

Navážíme 4,8 g modré skalice. Do 250 ml kádinky odpipetujeme 4 ml acetylacetonu, přidáme asi 10 ml amoniaku a pořádně promícháme. Vzniklý roztok smícháme s roztokem modré skalice a okamžitě po smíchání se vytvoří modrá sraženina. Po malých dávkách nadále přikapáváme amoniak a po každém přidání odzkoušíme pH. Když papírek zezelená, přestáme přidávat amoniak a necháme produkt na 15 minut odstát, aby látky mezi sebou reagovaly.

Sraženinu odsáváme na Büchnerově nálevce a promýváme studenou vodou tak dlouho, dokud se vytékající voda se neodbarví. Poté sraženinu na nálevce pročistíme asi 100 ml acetonu a nakonec promyjeme 2 malými dávkami etheru.

Odsávanou sraženinu osušíme a rozpouštíme ji asi ve 400 ml isopropanolu, který držíme při teplotě varu. Pokud všechno se nerozpustí, musíme roztok vždy zahřát k varu, nechat usadit a odlít vršek do kádinky v ledové lázni. V kádince se vytvoří modré krystaly, které necháme usadit a odlejeme vrchní roztok zpět do velké kádinky s rozpouštějící se sraženinou. Rušenou krystalizaci provádíme v několika kádinkách. Tento postup opakujeme, dokud se sraženina úplně nerozpustí, poté provedeme krystalizaci naposledy. Ze všech kádinek s krystaly odlejeme vrchní roztok do další kádinky, ve které roztok přivedeme k varu a necháme krystalizovat volně.

Malé krystalky, vzniklé rušenou krystalizací, patrně odsáváme na Büchnerově nálevce a necháme sušit v sušárně asi na 75 °C. V roztoku, který necháme krystalizovat volně, vznikaly větší jehličky, které zfiltrujeme a necháme usušit do 100°C v sušárně. Filtrát znovu zahustíme a necháme krystalizovat. Opět vzniklé krystaly zfiltrujeme a vysušíme [18].

Příprava trisacetylacetonátu nikelnatého.

Princip:

Acetylacetonát nikelnatý připravíme reakcí nikelnatého kationtu s acetylacetonovým aniontem. Který vzniká smícháním acetylacetonu a amoniaku.



Pracovní postup:

Po smíchání acetylacetonu 3,4 g a chloridu nikelnatého 2,2 g, musíme přidat určité množství amoniaku asi 10 ml, díky kterému se vytvoří modrozelené malé krystaly požadovaného acetylacetonátu. Odstranění nečistot pomocí dekantace vodou provedeme asi pětkrát tak, že do kádinky přidáváme 100 až 150 ml destilované vody. Výslednou vodní suspenzi acetylacetonátu nikelnatého zfiltrujeme na Büchnerově nálevce. Vzhledem k malým rozměrům krystalů je možné, že nějaké projdou přes

filtrační papír a díky tomu dojde k snížení výtěžku [19].

2.2 Příprava nanovláken obsahujících acetylacetonát kovu

Elektrostatické zvlákňování je velmi jednoduchý a univerzální způsob tvorby vysoce funkčních a vysoce výkonných nanovláken na bázi polymeru, které může provést revoluci ve světě konstrukčních materiálů. Tento proces je univerzální v tom, že existuje celá řada materiálů, které mohou být tkané [20].

Současně nanovlákná mají jedinečné a zajímavé vlastnosti jako tisícinásobně větší povrchovou plochu než např. mikrovlákná a vyznačují se vysokou pórovitostí. Mechanické vlastnosti nanovláknenných materiálů vytvořených ze syntetických nebo přírodních polymerů nedosahují vysokých hodnot, proto pro zlepšení mechanických vlastností se nanovlákná nanášejí na podkladový materiál. V současné době převažuje jejich použití u filtrů, kompozitů, textilních látek se speciálními vlastnostmi. Uplatňují se také v biomedicině, v tkáňovém inženýrství jsou používána jako podklad pro pěstování lidských buněk [21].

Pomocí elektrospinningu lze zpracovat v podstatě všechny rozpustné, nebo tavitelné polymery. Pro tvorbu vláken je lepší spíše menší viskozita taveniny. Díky tomu, že mají všechna vlákna v elektrickém poli stejný náboj, mají tendenci se vrstvit na místo s co nejmenším množstvím vláknenné hmoty. Tím je zajištěna poměrně vysoká plošná rovnoměrnost. Průměr vznikajících vláken je pak ovlivněn mnoha faktory. Je to například vzdálenost elektrod, již zmíněná koncentrace, viskozita a povrchové napětí materiálu nebo ochlazení vláken taveniny před tím, než dopadnou na podložku [22].

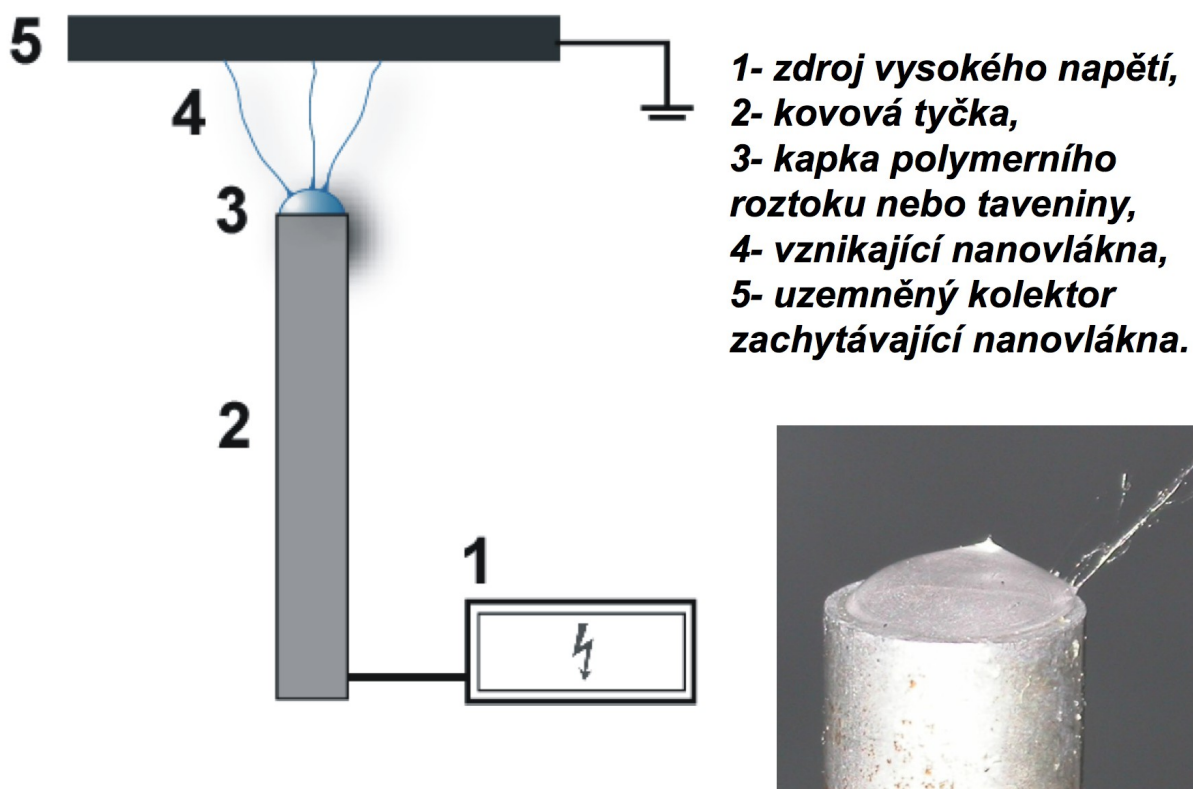
Příprava nanovláken obsahujících acetylacetonát kovu v našem případě je založena na jednostupňovém elektrospinningu (zvlákňování) z trnu (kovové tyčky) pro stejnosměrné zvlákňování nebo získaná z kapiček vytvářejících se na konci kapiláry pro zvlákňování střídavým proudem. Nejdříve připravíme roztok z kterého vyrobíme vlákna, který obsahuje polymer polyvinylbutyral, rozpouštědlo etylalkohol acc 10 % hmotnostních a acetylacetonát kovu jako příměs cca 2,5 % hmotnostních v roztoku.

Stejnoseměrné zvlákňování

V případě stejnosměrného zvlákňování z kovové tyčky je obtížné kontrolovat umístění vláken a výslednou mikrostrukturu materiálů. Některé z těchto omezení lze překonat pomocí střídavého potenciálu jako hybné síly. Uložení materiálu na izolačních substrátech metodou stejnosměrného zvlákňování je obtížné, s největší pravděpodobností v důsledku nahromadění povrchového náboje [23].

Podmínky:

- teplota 25 °C
- napětí zdroje 20 kV
- vzdálenost kolektoru 10 cm



Obr. 12: Scéma DC zvlákňování z trnu (kovové tyčky). Převzato z [24].

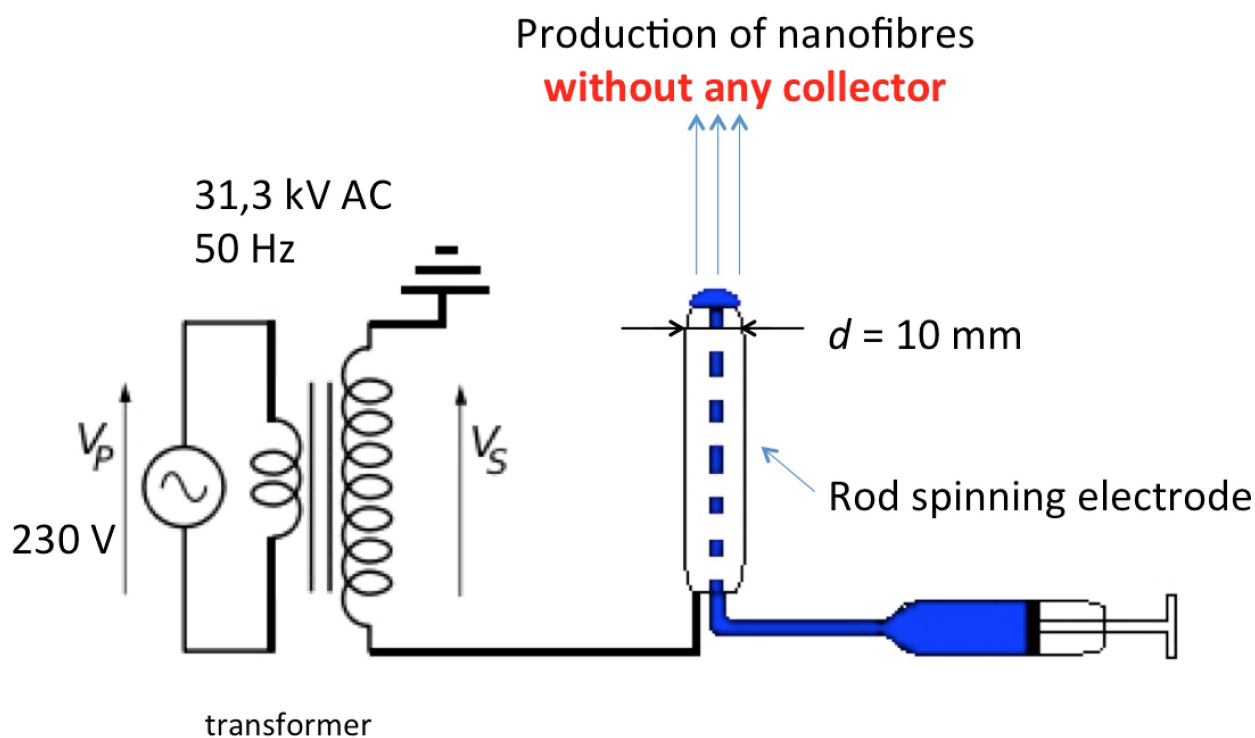
Střídavé zvlákňování

Zvlákňování pomocí střídavého proudu dříve se neuvyužívalo, v dnešní době průmyslové se často používá stejnosměrný proud. Střídavé zvlákňování má přibližně desetkrát větší zvlákňovací výkon a nevyžaduje kolektor.

Vlákno se namotává na tyčku.

Podmínky:

- průměr elektrody 10 mm
- průmě vnitřního otvoru elektrody 4 mm
- dávkování roztoku 150 ml/h
- napětí $V \sim$ zdroje 31,3 kV efektivní, 50 Hz elektricky aktivní.



Obr. 13: Schéma AC zvláknování. Převzato z [25].

2.3 Žihání polymerů s $\text{Fe}(\text{acac})_3$

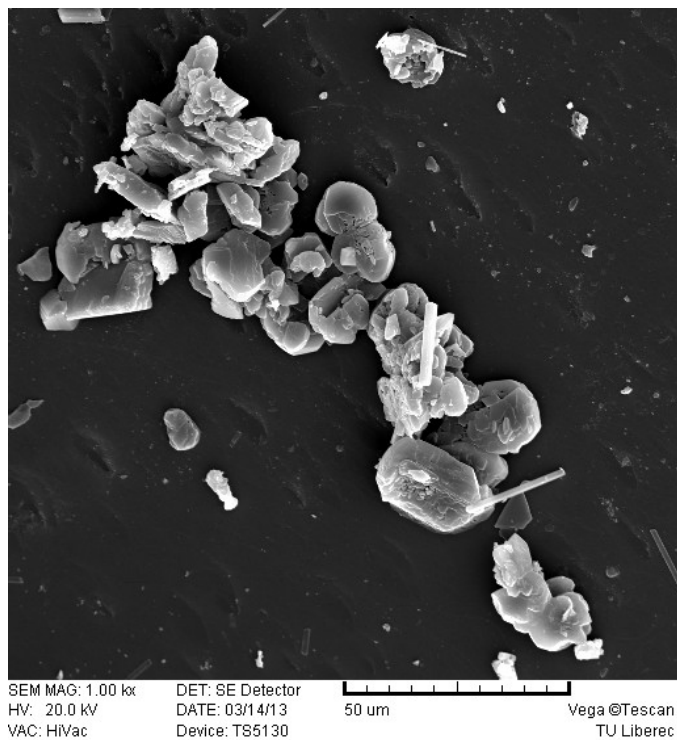
Žihání roztoku obsahujícího polymer polyvinylbutyral, rozpouštědlo etylalkohol a cca 10 % hmotnostních a acetylacetonát kovu jako příměs cca 2,5 % hmotnostních v roztoku, provedeme v kelímku, použív laboratorní pec, při cca 500 °C během několika hodin.

3 Výsledky a jejich diskuse

3.1 SEM snímky

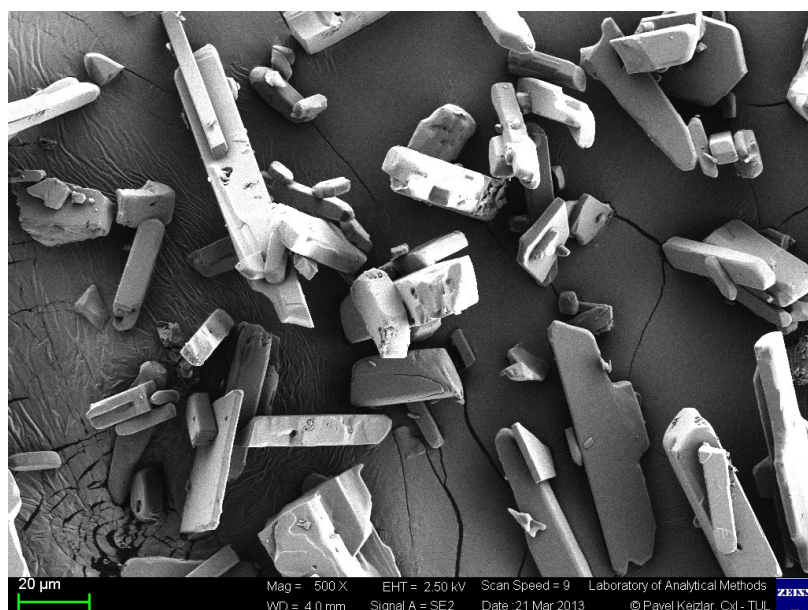
Acetylacetonáty kovů

Acetylacetonát chromitý



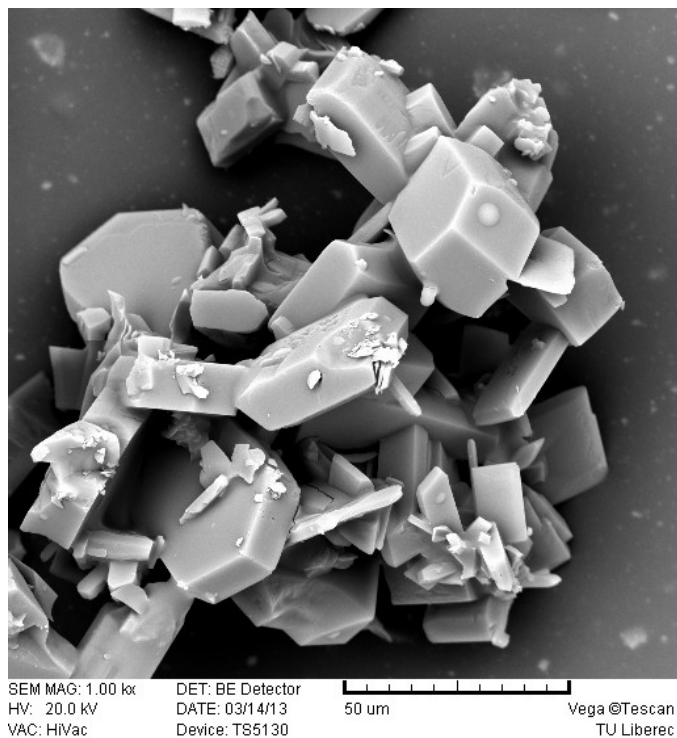
Obr. 14: Snímek SEM acetylacetonátu chromitého.

Acetylacetonát hlinitý



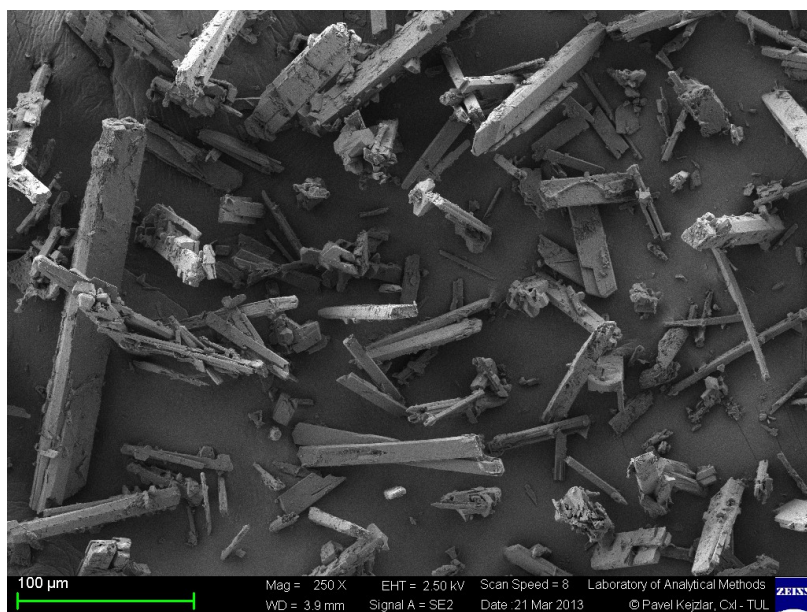
Obr. 15: Snímek SEM acetylacetonátu hlinitého.

Acetylacetonát kobaltnatý



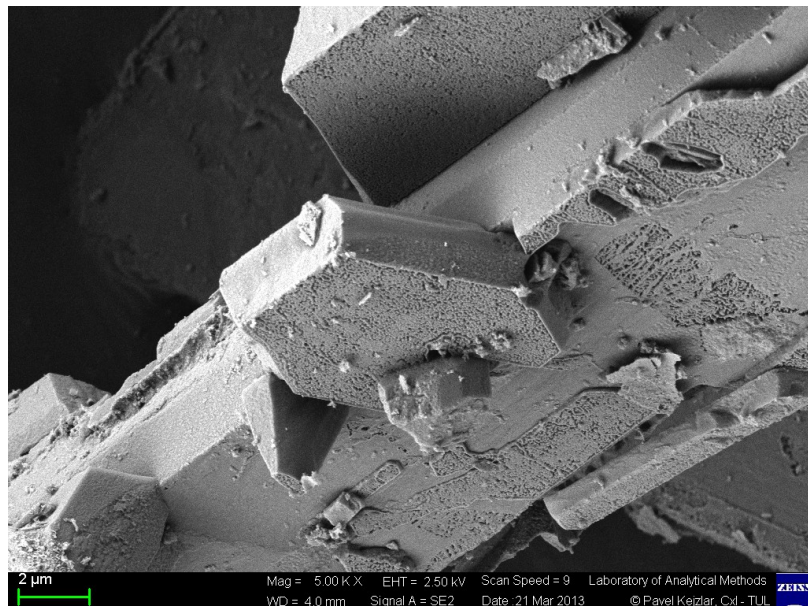
Obr. 16: Snímek SEM acetylacetonátu kobaltnatého.

Acetylacetonát kobaltitý



Obr. 17: Snímek SEM acetylacetonátu kobaltitého.

Acetylacetonát kobaltitý



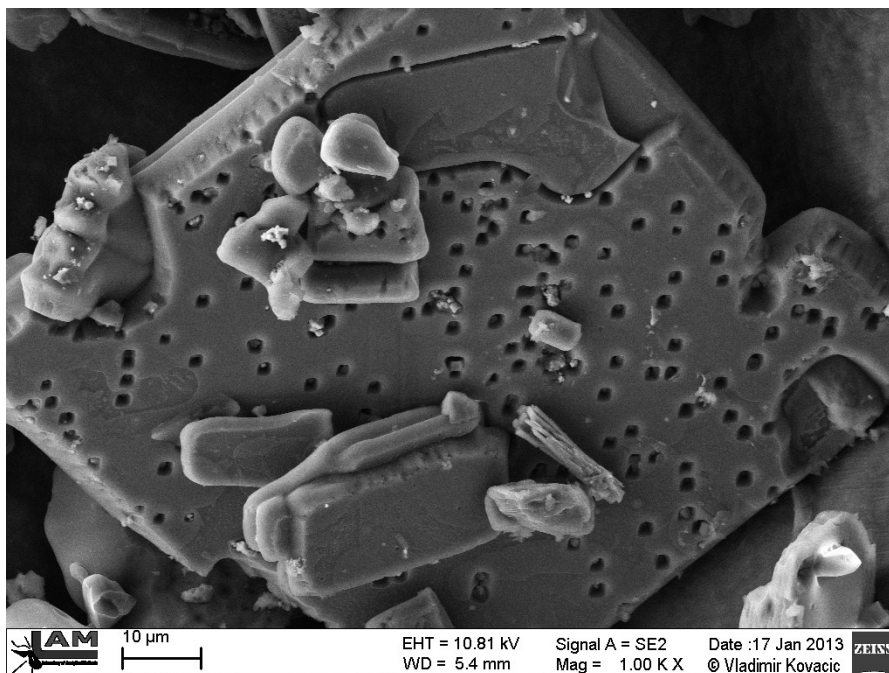
Obr. 18: Snímek SEM acetylacetonátu kobaltitého.

Acetylacetonát mědnatý



Obr. 19: Snímek SEM acetylacetonátu mědnatého.

Acetylacetonát železitý



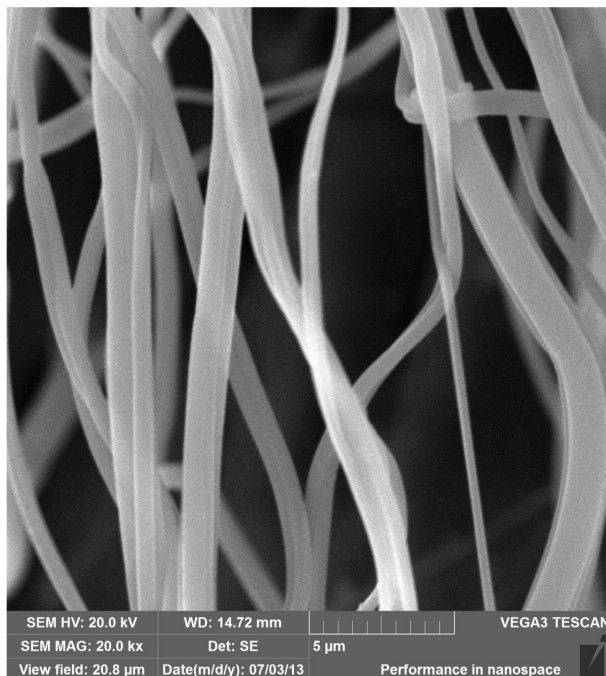
Obr. 20: Snímek SEM acetylacetonátu železitého.

Ze snímků je zřejmé, že všechny připravené acetylacetonáty, jsou zřetelně krystalické látky. U acetylacetonátů dvojmocných kovů převládá charakter dlouhých jehlicovitých krystalů. Acetylacetonáty trojmocných kovů mají struktury nejehlicovité.

Na acetylacetonátu železitém se objevují důtky a důlky, způsobené odleptáním materiálu při promývání vyrobeného produktu vodou.

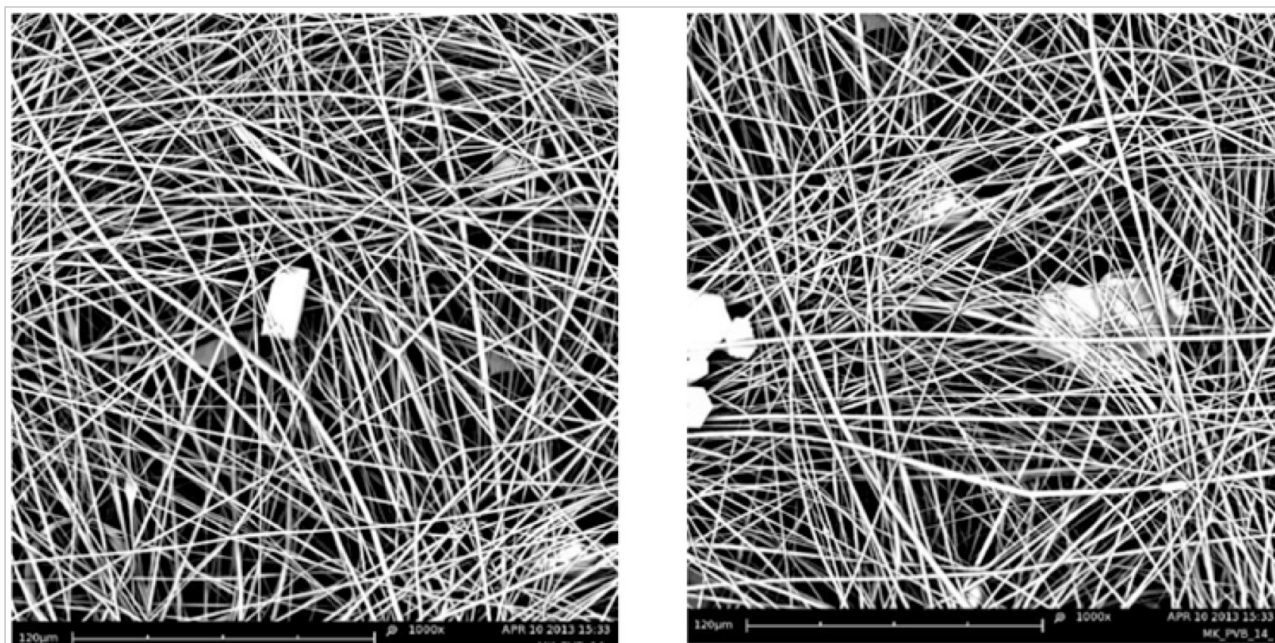
Stejnoseměrné zvlákňování

Polyvinyl butyral čistý (stejnoseměrné zvlákňování)



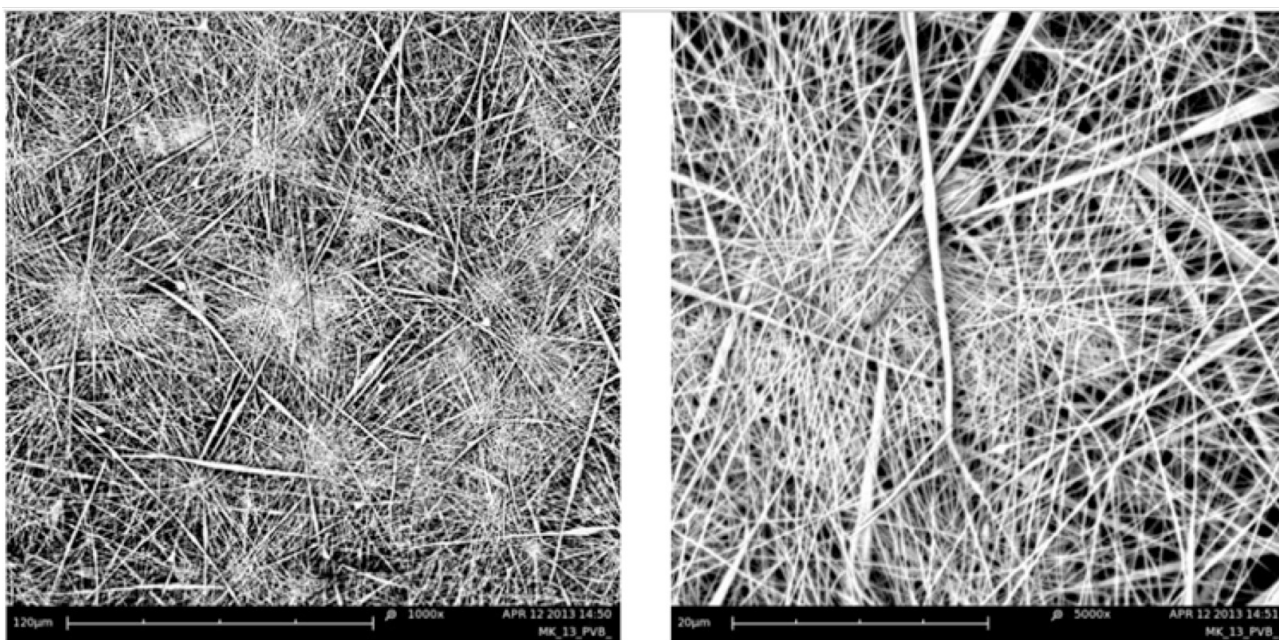
Obr. 21: Snímek SEM PVB (DC zvlákňování).

PVB + acetylacetonát hlinitý (stejnoseměrné zvlákňování)



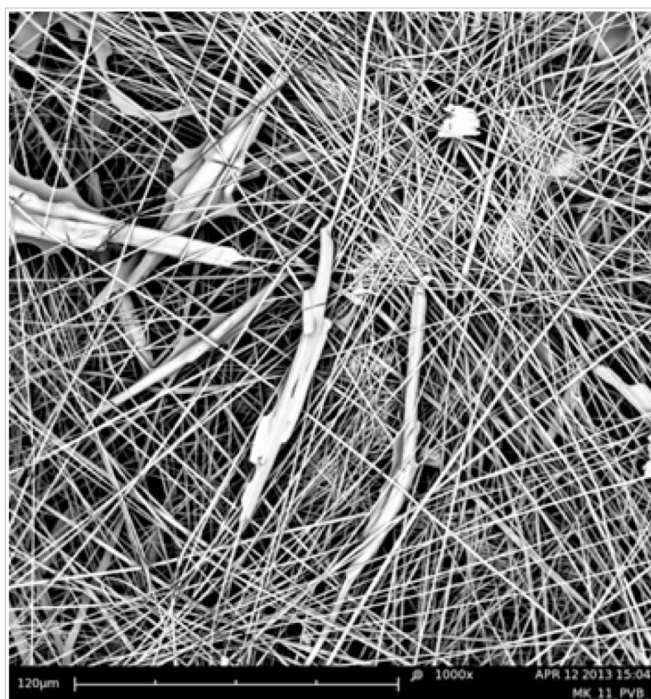
Obr. 22: Snímky SEM PVB + acetylacetonát hlinitý (DC zvlákňování).

PVB + acetylacetonát kobaltnatý (stejnoseměrné zvlákňování)



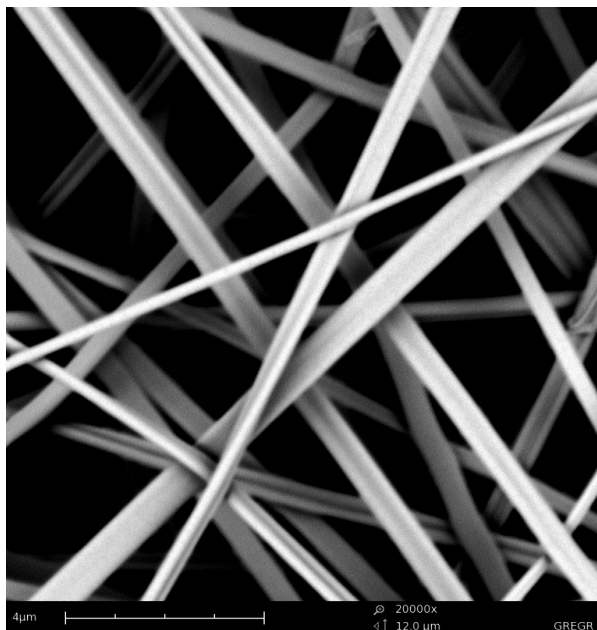
Obr. 23: Snímky SEM PVB + acetylacetonát kobaltnatý (DC zvlákňování).

PVB + acetylacetonát měďnatý (stejnoseměrné zvlákňování)

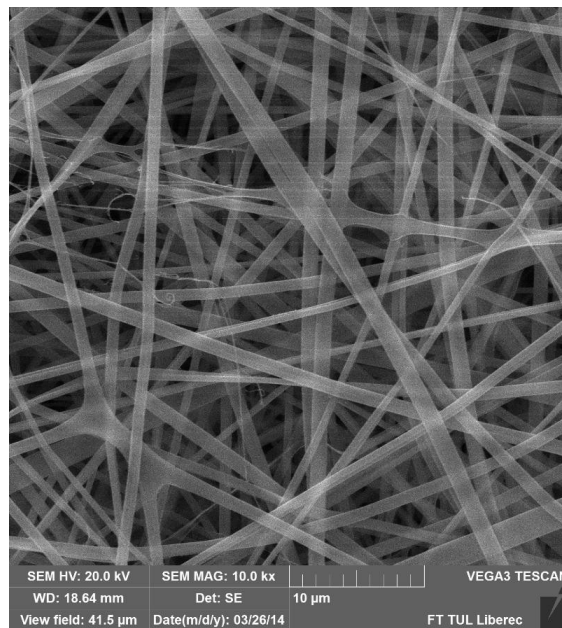


Obr. 24: Snímek SEM PVB + acetylacetonát měďnatý (DC zvlákňování).

PVB + acetylacetonát železitý (stejnoseměrné zvlákňování)



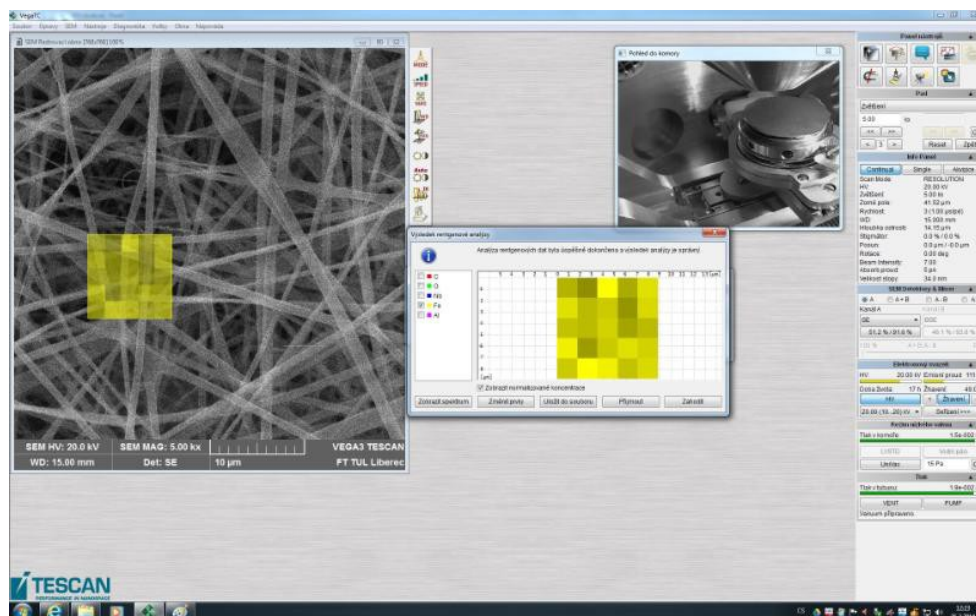
Obr. 25: Snímek SEM PVB + acetylacetonát železitý (DC zvlákňování).



Obr. 26: Snímek SEM PVB + acetylacetonát železitý (DC zvlákňování).

Při stejnosměrném elektrosinningu vznikají nanovlákná o tloušťkách řádově ve stovkách nm, na některých snímcích se objevují „uvězněné“ krystalické částice, především jehličkovitých tvarů.

EDS

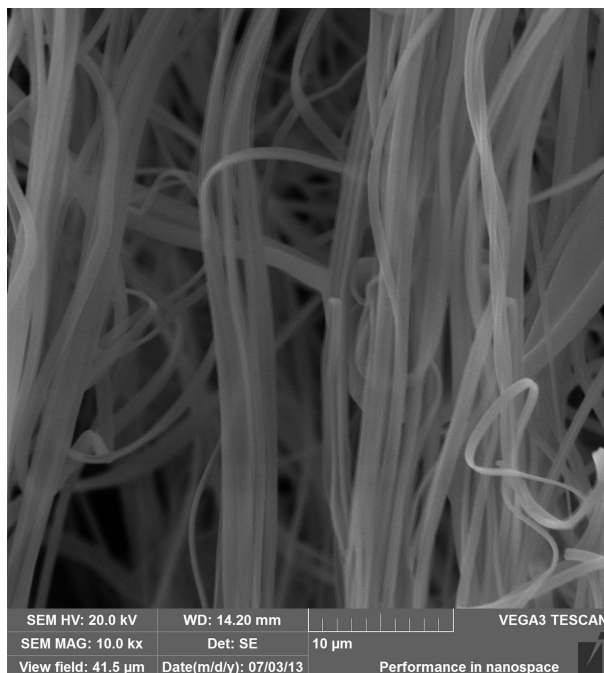


Obr. 27: EDS analýza PVB + acetylacetonát železitý (DC zvlákňování).

EDS prokázala, že železo je téměř pravidelně rozloženo ve vláknech.

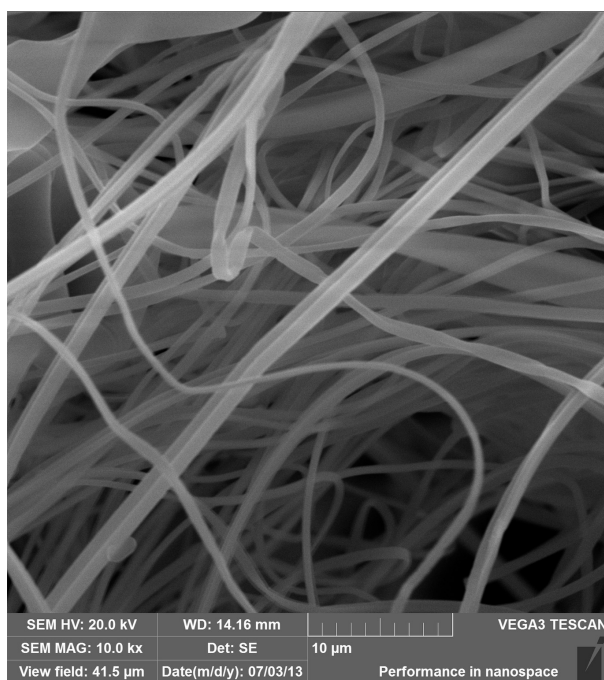
Střídavé zvlákňování

Acetylacetonát chromitý + PVB



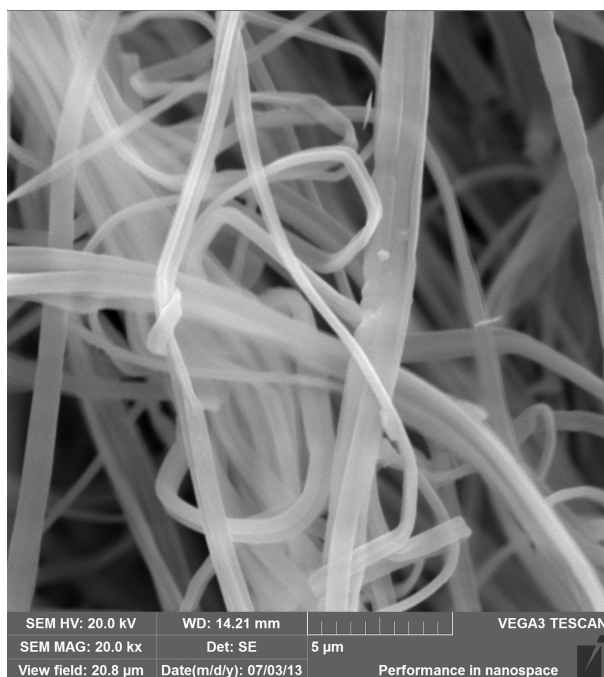
Obr. 28: Snímek SEM PVB + acetylacetonát chromitý (AC zvlákňování).

Acetylacetonát hlinitý + PVB



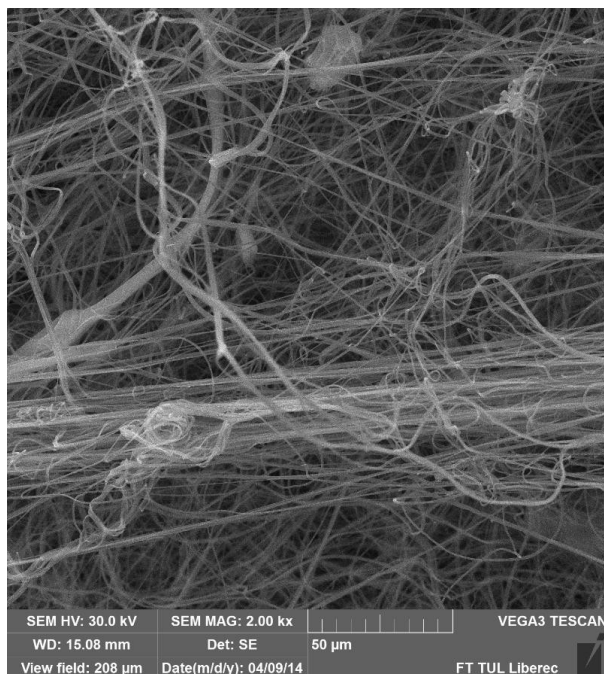
Obr. 29: Snímek SEM PVB + acetylacetonát hlinitý (AC zvlákňování).

Acetylacetonát kobaltitý + PVB

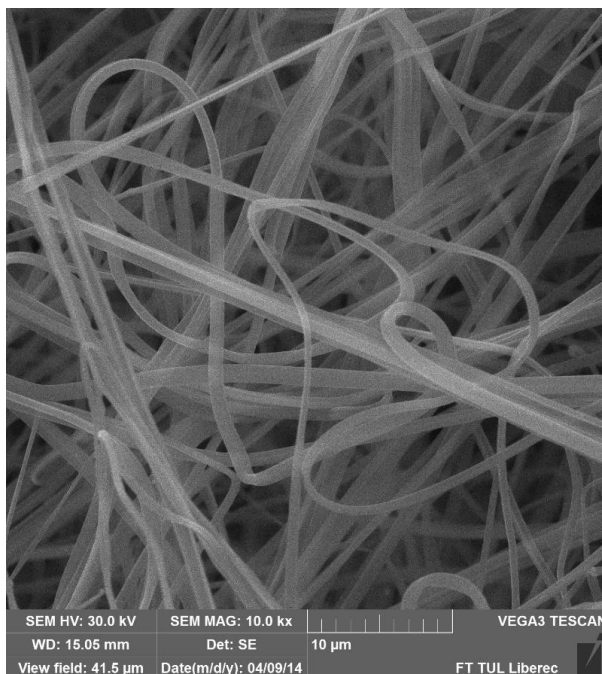


Obr. 30: Snímek SEM PVB + acetylacetonát kobaltitý (AC zvlákňování).

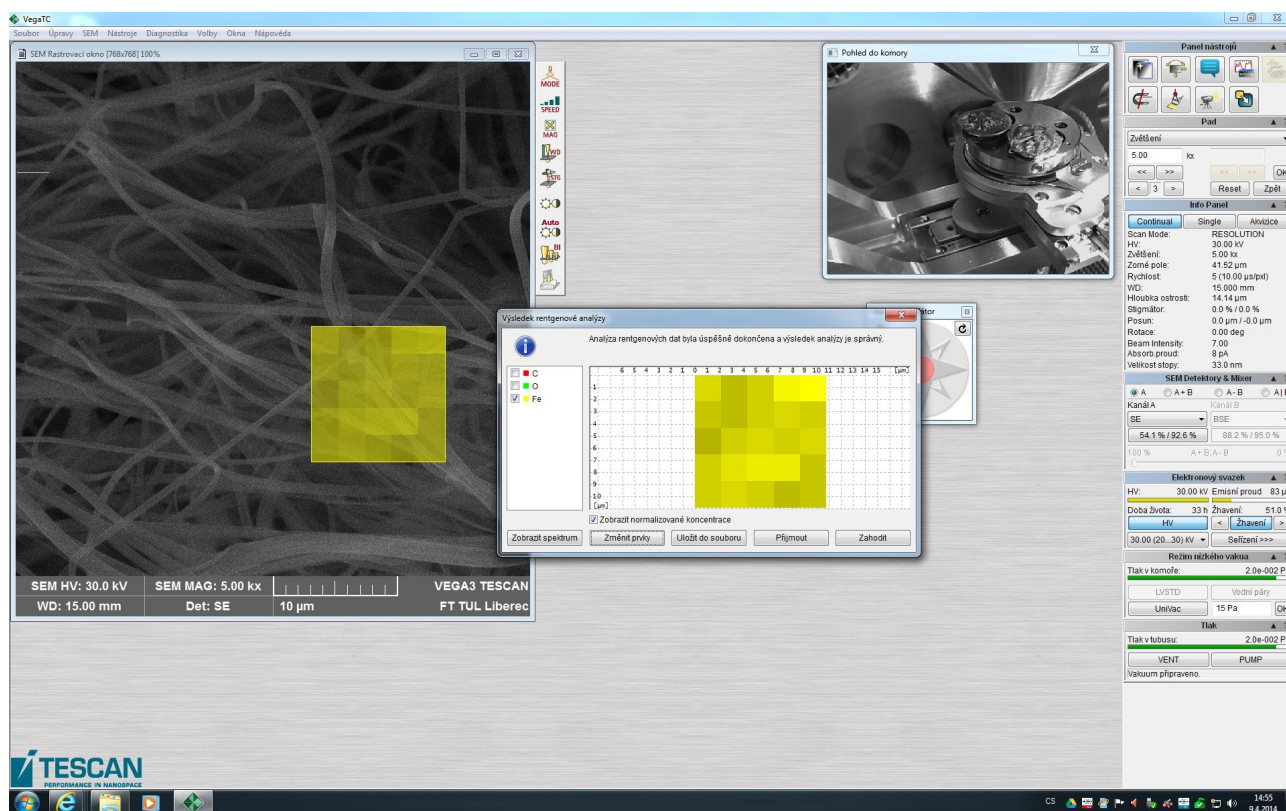
Acetylacetonát železitý + PVB



Obr. 31: Snímek SEM PVB + acetylacetonát železitý (AC zvlákňování).



Obr. 32: Snímek SEM PVB + acetylacetonát železitý (AC zvlákňování).

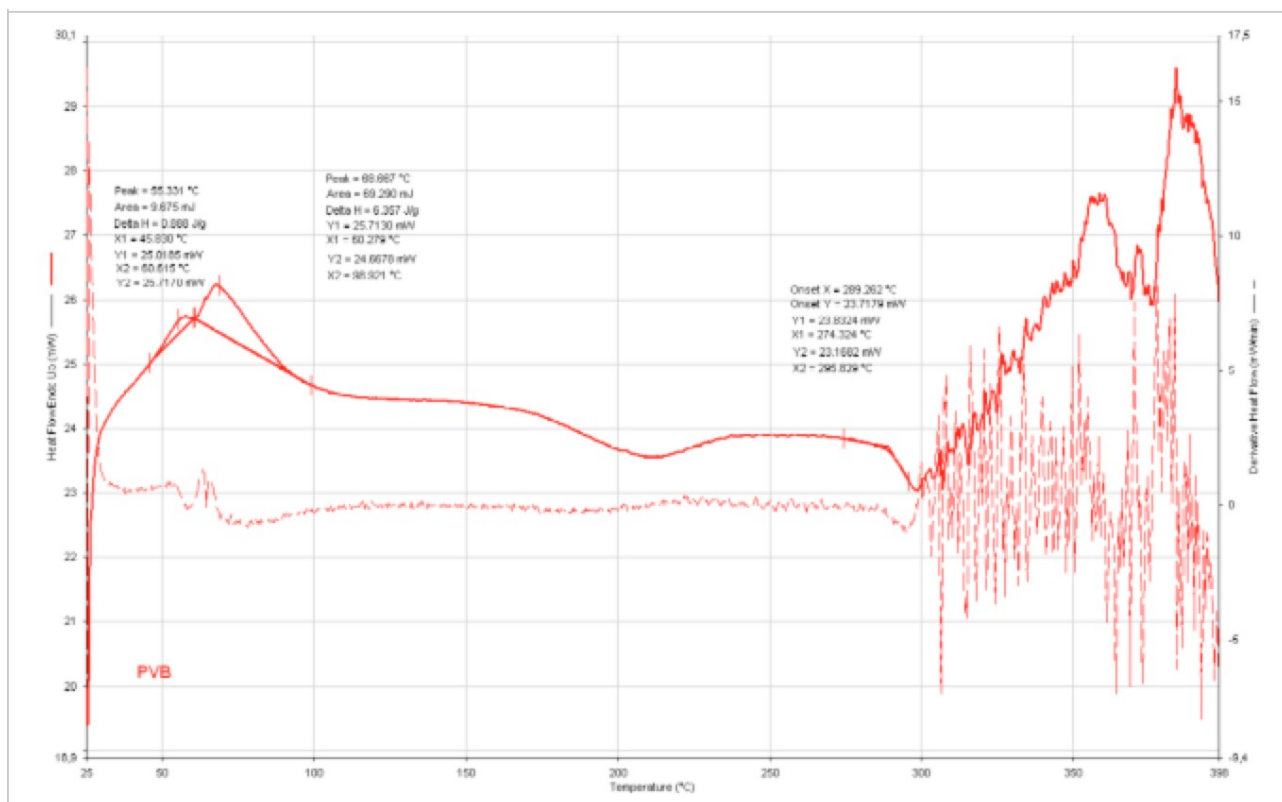


Obr. 33: EDS analýza PVB + acetylacetonát železitý (AC zvlákňování).

Střídavý elektrospinning produkoval značně větší objem nanovláken v časové jednotce. Acetylacetonáty dvojmocných kovů znesnadňovaly tvorbu vláken. Acetylacetonáty trojmocných kovů dovolily vznik poměrně jednotných vláken.

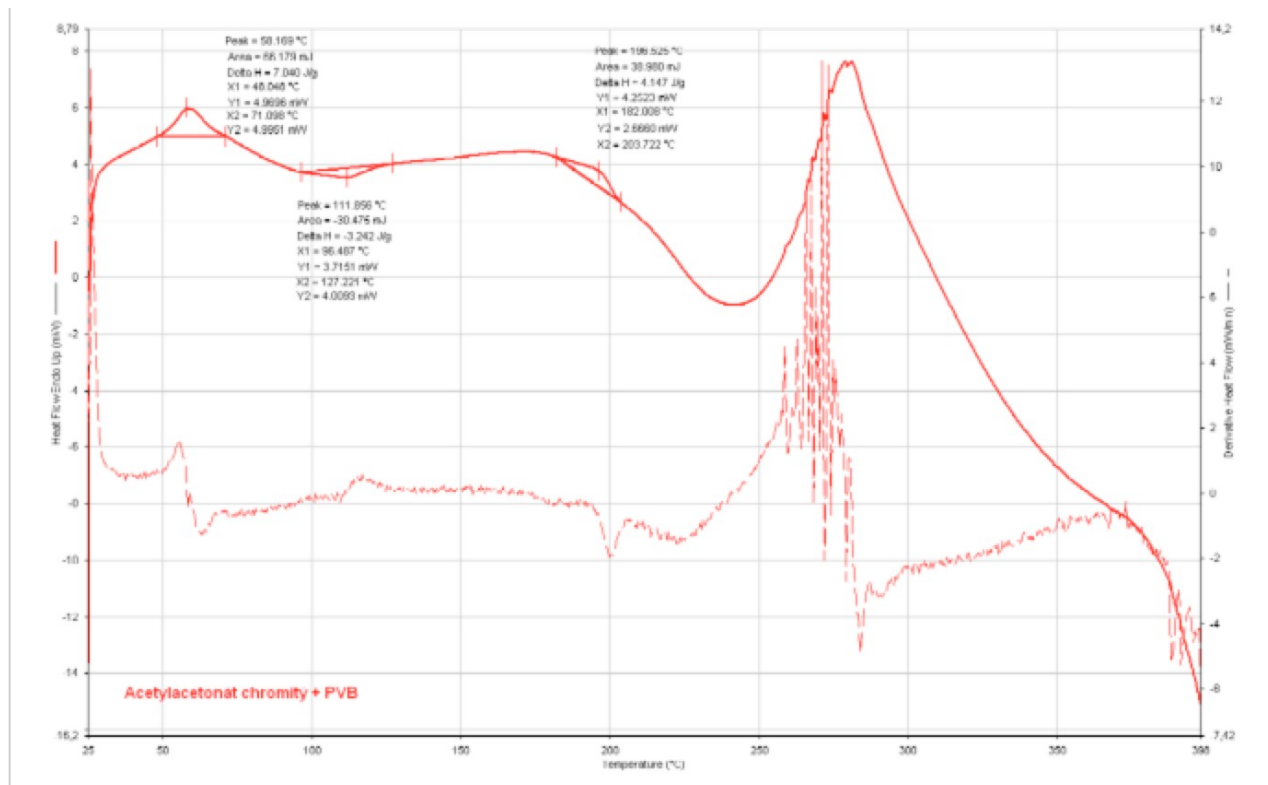
3.2 DSC grafy

Polyvinyl butyral čistý



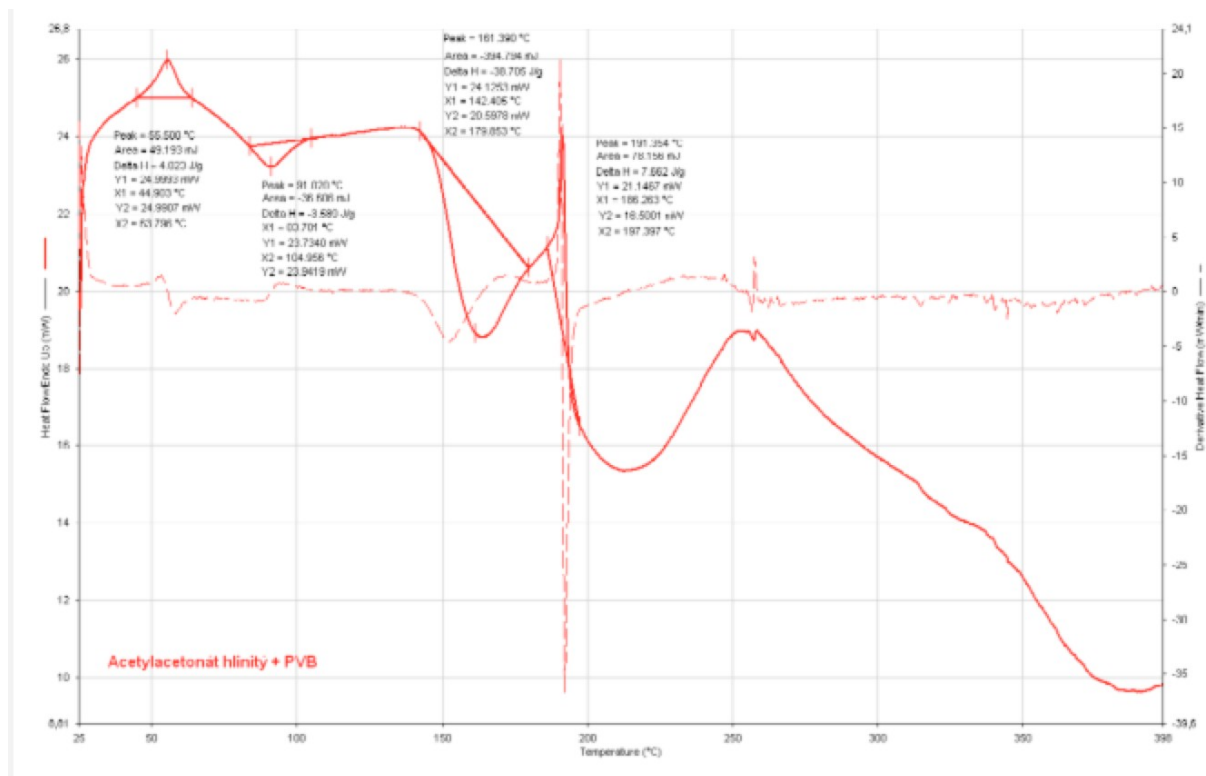
Graf 1: DSC graf PVB.

Acetylacetonát chromitý + PVB



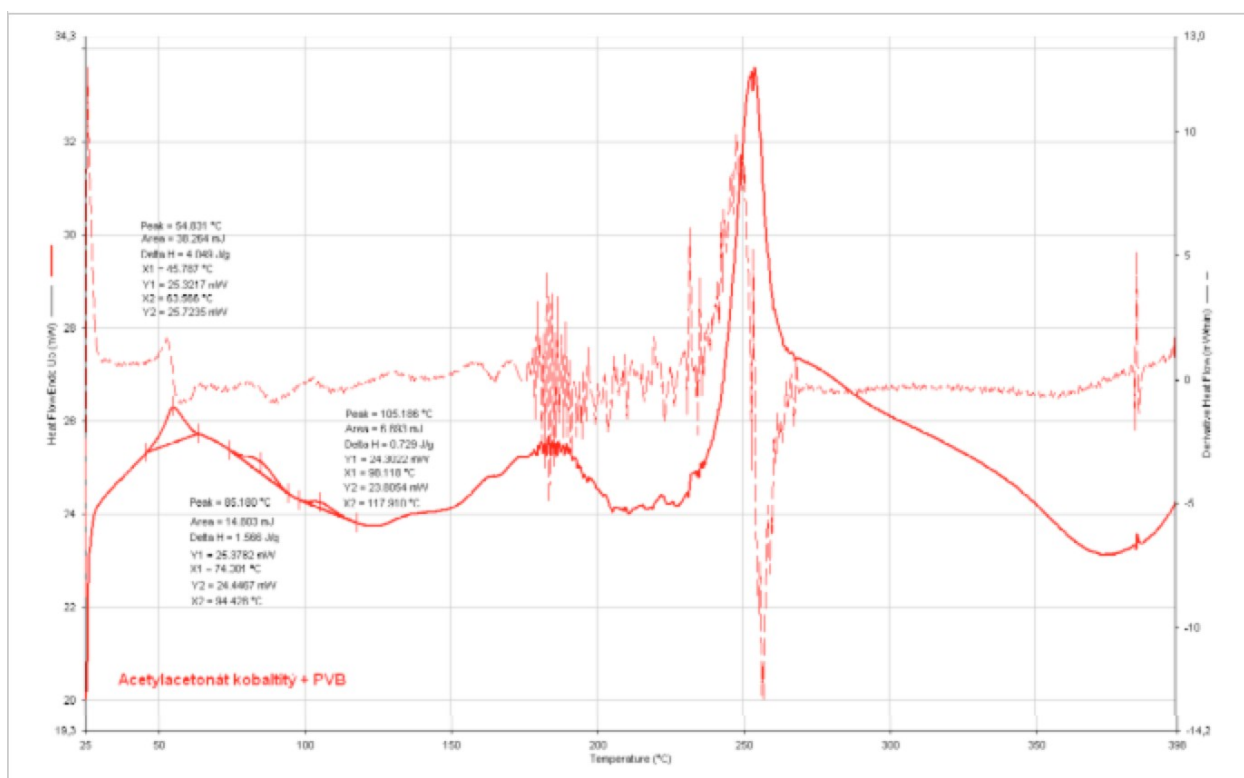
Graf 2: DSC graf acetylacetonát chromitý + PVB.

Acetylacetonát hlinitý + PVB



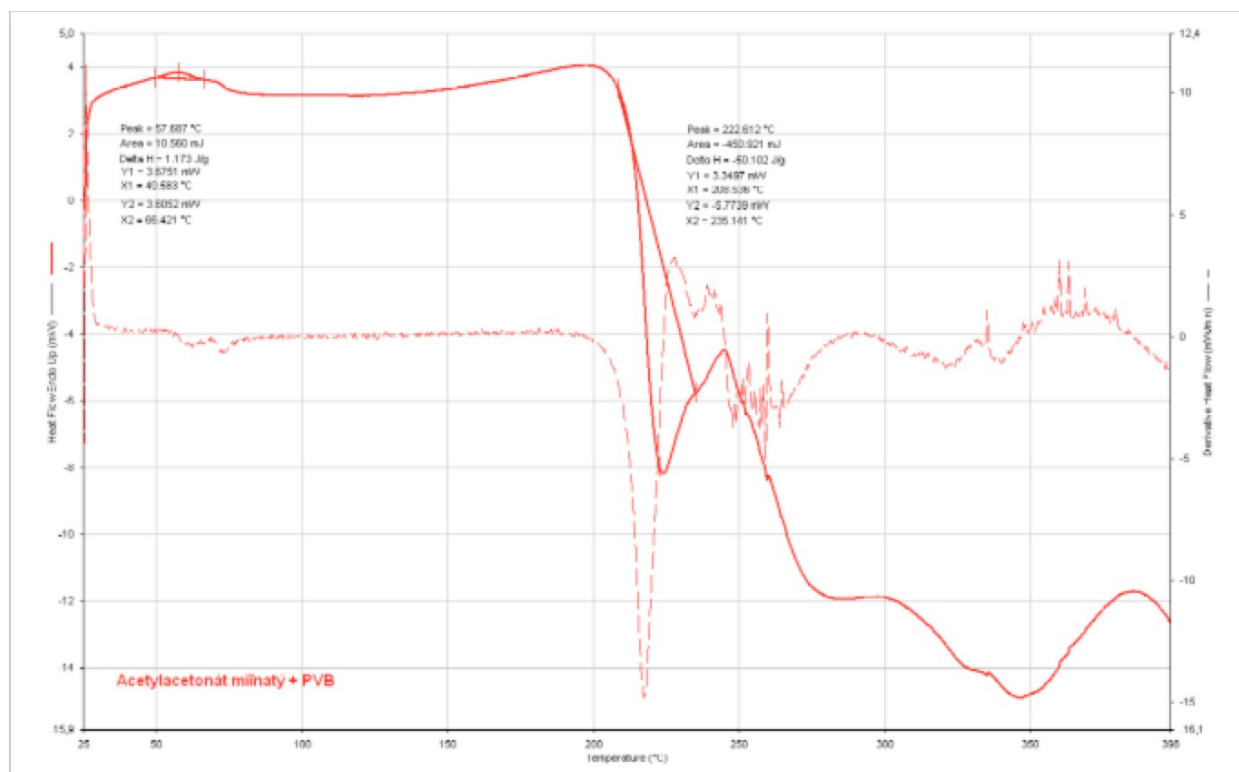
Graf 3: DSC graf acetylacetonát hlinitý + PVB.

Acetylacetonát kobaltitý + PVB



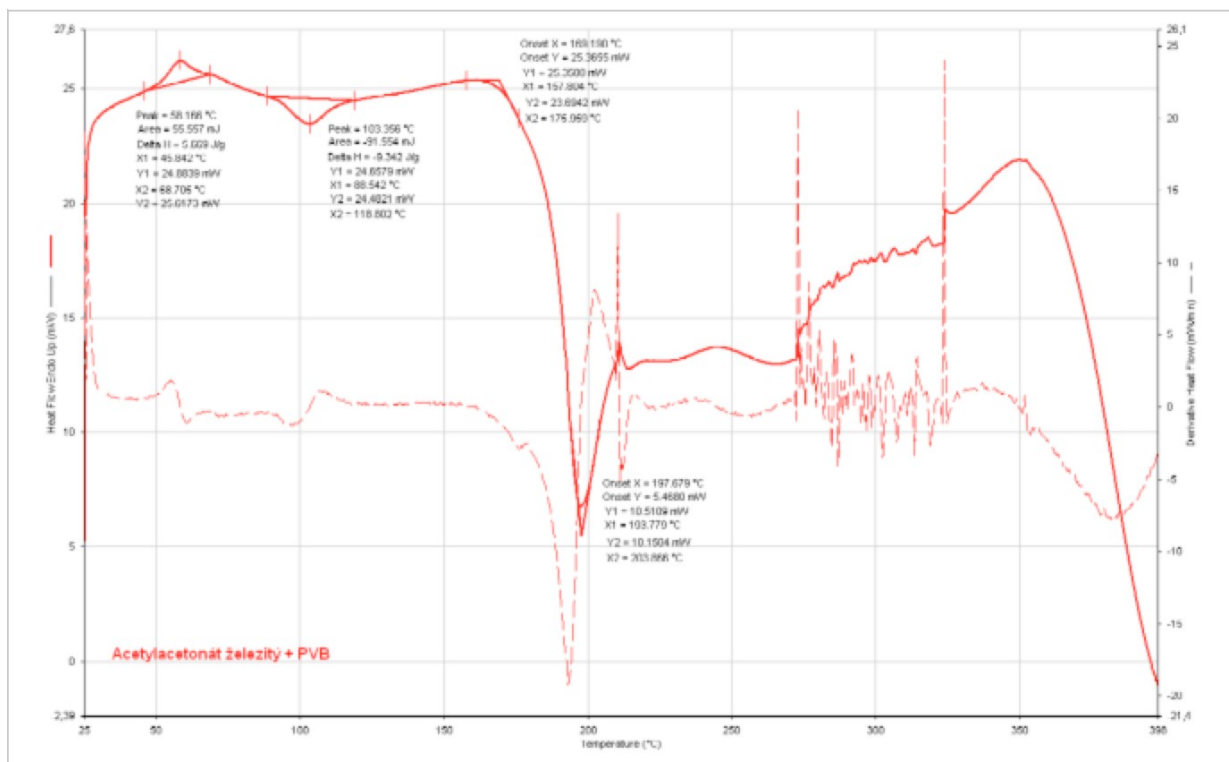
Graf 4: DSC graf acetylacetonát kobaltitý + PVB.

Acetylacetonát mědnatý + PVB



Text 1: Graf 5: DSC graf acetylacetonát mědnatý + PVB.

Acetylacetonát železitý + PVB



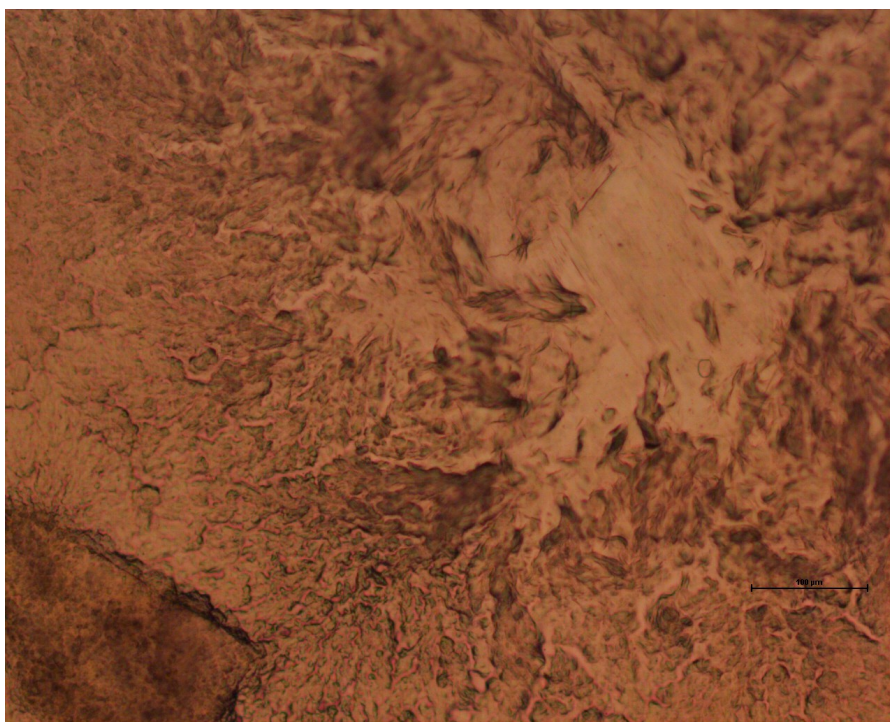
Graf 6: DSC graf acetylacetonát železitý + PVB.

DSC ukazuje několik teplotních oblastí chování nanovláken. Čistý PVB vykazuje okolo 60 °C rekrystalizační teplotu – pravděpodobně T_g. Nad 300 °C dochází ke zřetelné degradaci polymeru. Přítomnost acetylacetonátů ve vláknech příliš neovlivňuje původní teplotu T_g polyvinylbutyralu. V grafech se objevuje teplota tání acetylacetonátů. K rozkladu směsného materiálu dochází také při teplotách nad 200 °C, v přítomnosti acetylacetonátu kobaltitého zřetelně dříve, neboť oxidační vlastnosti kobaltitého iontu urychlují degradaci polymeru.

3.3 Snímků z optického mikroskopu

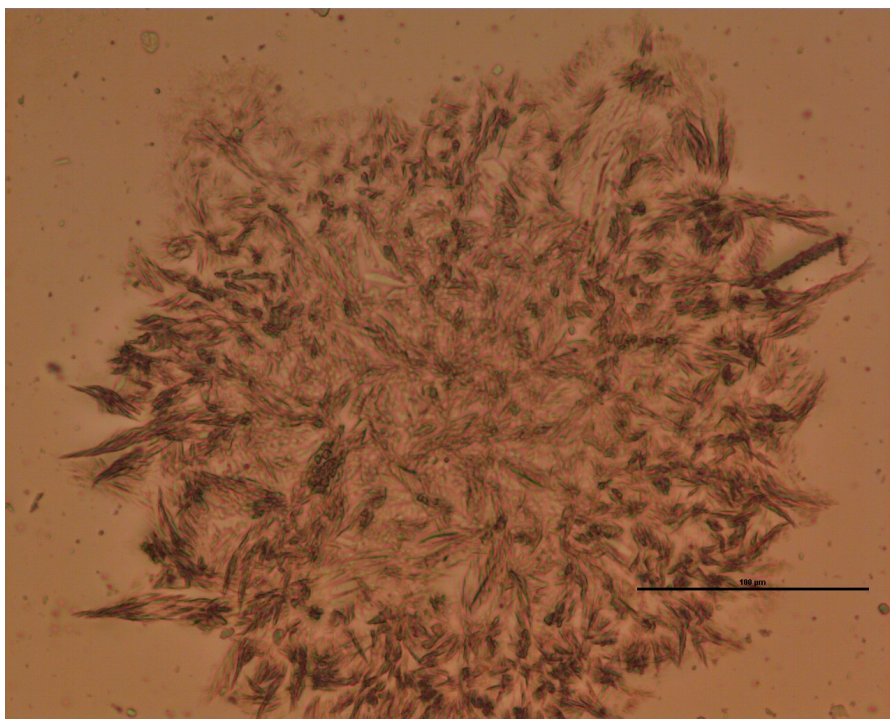
Acetylacetonáty kovů (sušený)

Acetylacetonát chromitý



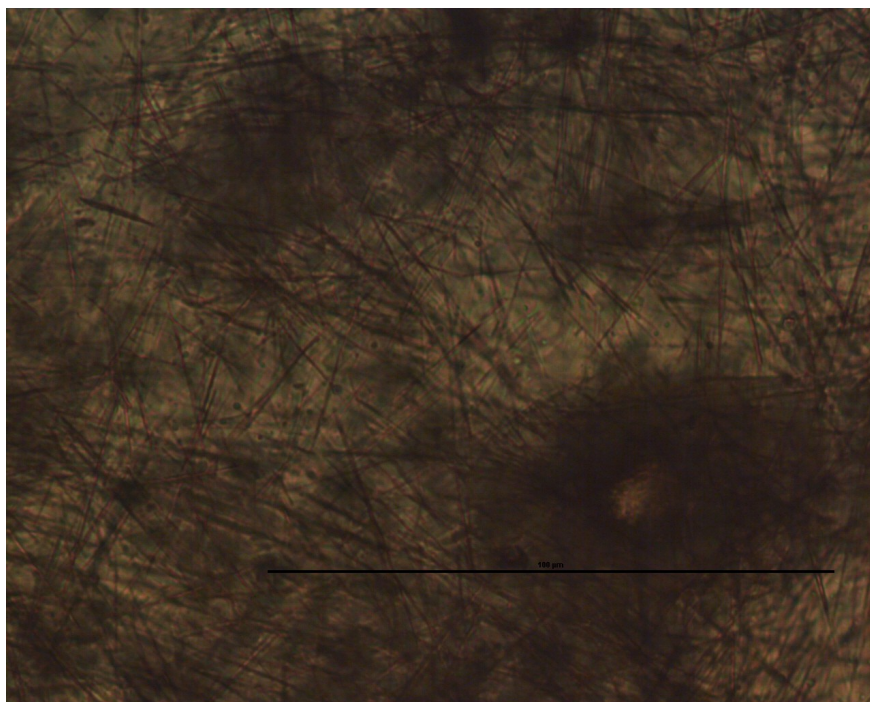
Obr. 34: Acetylacetonát chromitý, snímek z optického mikroskopu (měřítko = 100 μm).

Acetylacetonát hlinitý



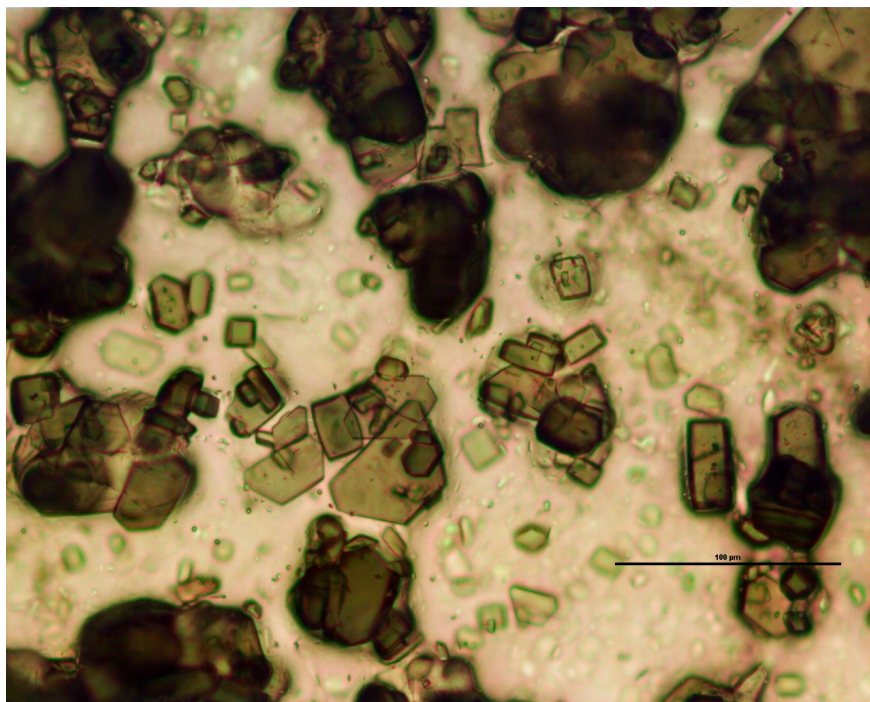
Obr. 35: Acetylacetonát hlinitý, snímek z optického mikroskopu (měřítko = 100 μm).

Acetylacetonát kobaltnatý



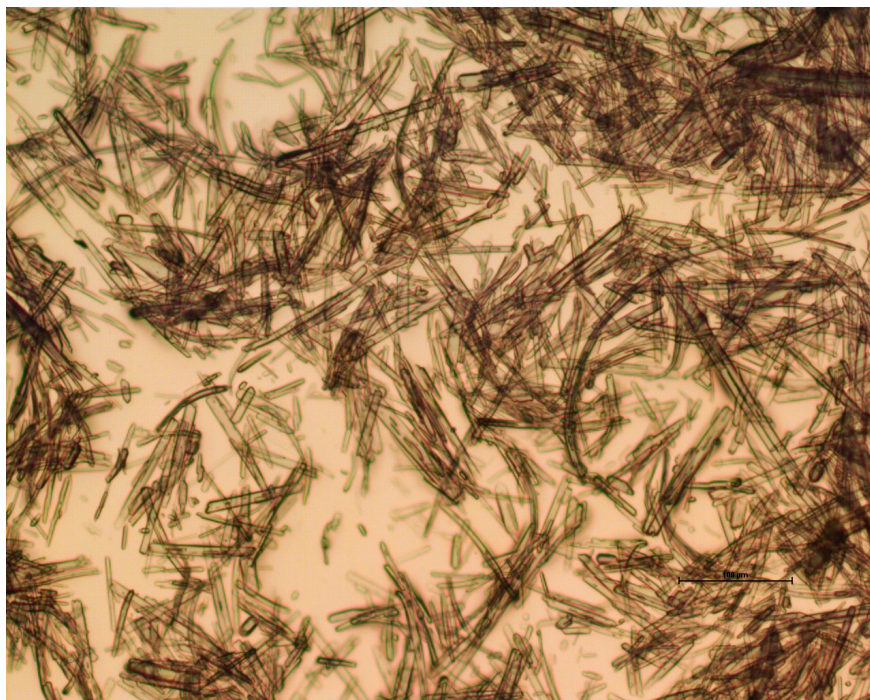
Obr. 36: Acetylacetonát chromitý, snímek z optického mikroskopu (měřítko = 100 μm).

Acetylacetonát kobaltitý



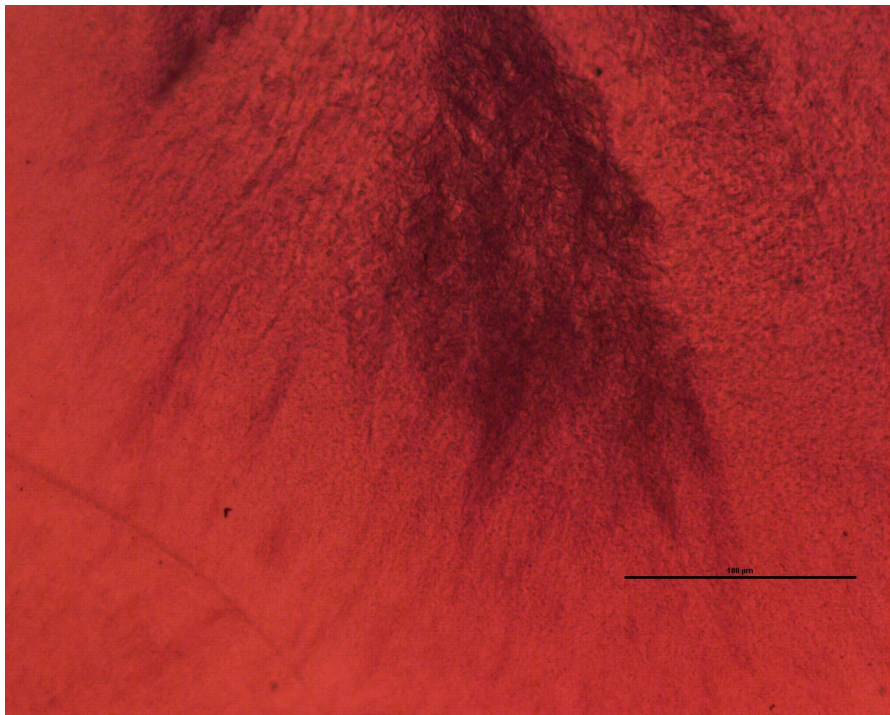
Obr. 37: Acetylacetonát kobaltitý, snímek z optického mikroskopu (měřítko = 100 μm).

Acetylacetonát mědnatý



Obr. 38: Acetylacetonát mědnatý, snímek z optického mikroskopu (měřítko = 100 μm).

Acetylacetonát železitý

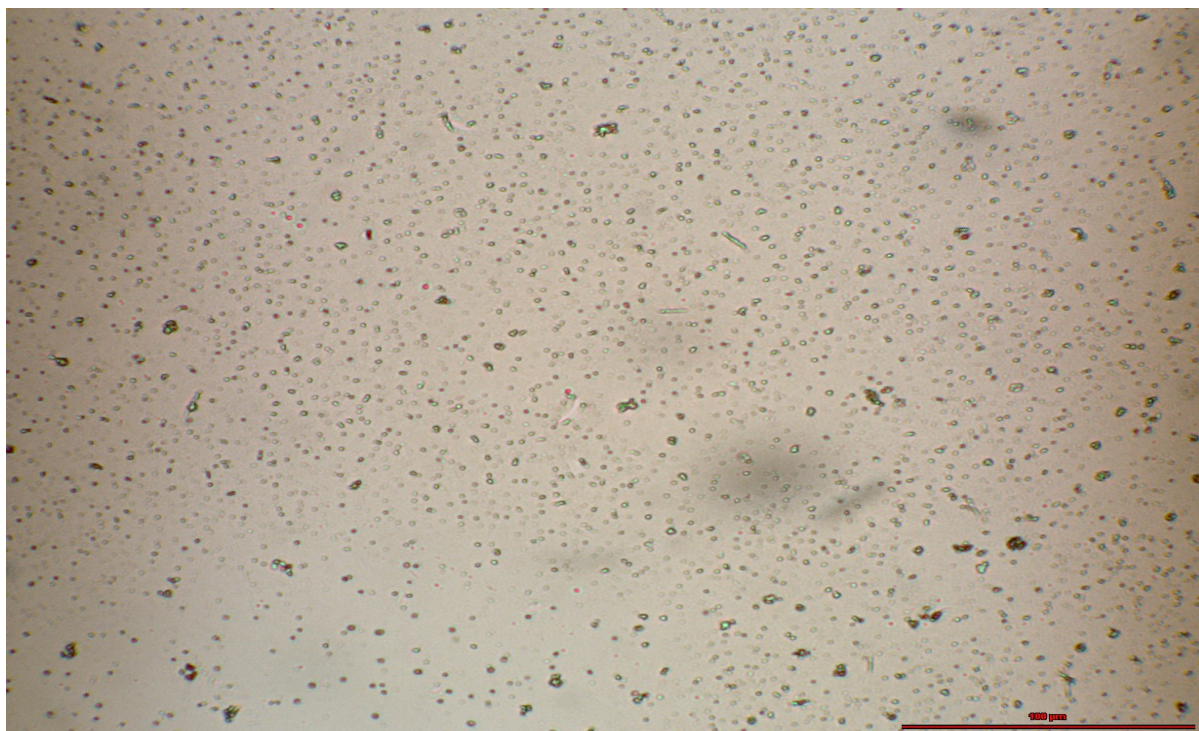


Obr. 39: Acetylacetonát železitý, snímek z optického mikroskopu (měřítko = 100 μm).

Při pozvolném sušení kapky zvláknovacího roztoku dochází k vylučování krystalů acetylacetonátů. Nejjemnější krystaly jsou u acetylacetonátu železitého. Ostatní krystaly mají charakter podobný jako měly původní acetylacetonáty, jen krystalky jsou jemnější a výrazněji tyčinkového tvaru, pravděpodobně díky nízké koncentraci sloučenin a vysoké viskozitě roztoku.

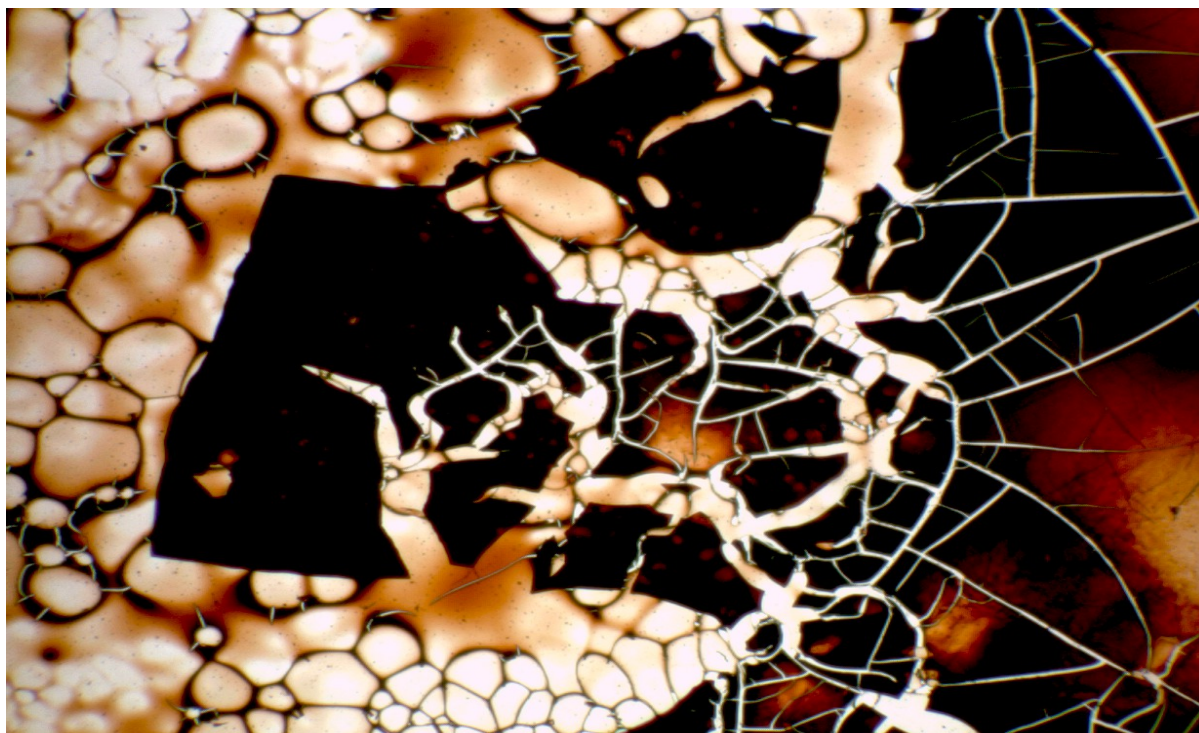
Acetylacetonáty kovů po spálení v ethanolu

Acetylacetonát chromitý



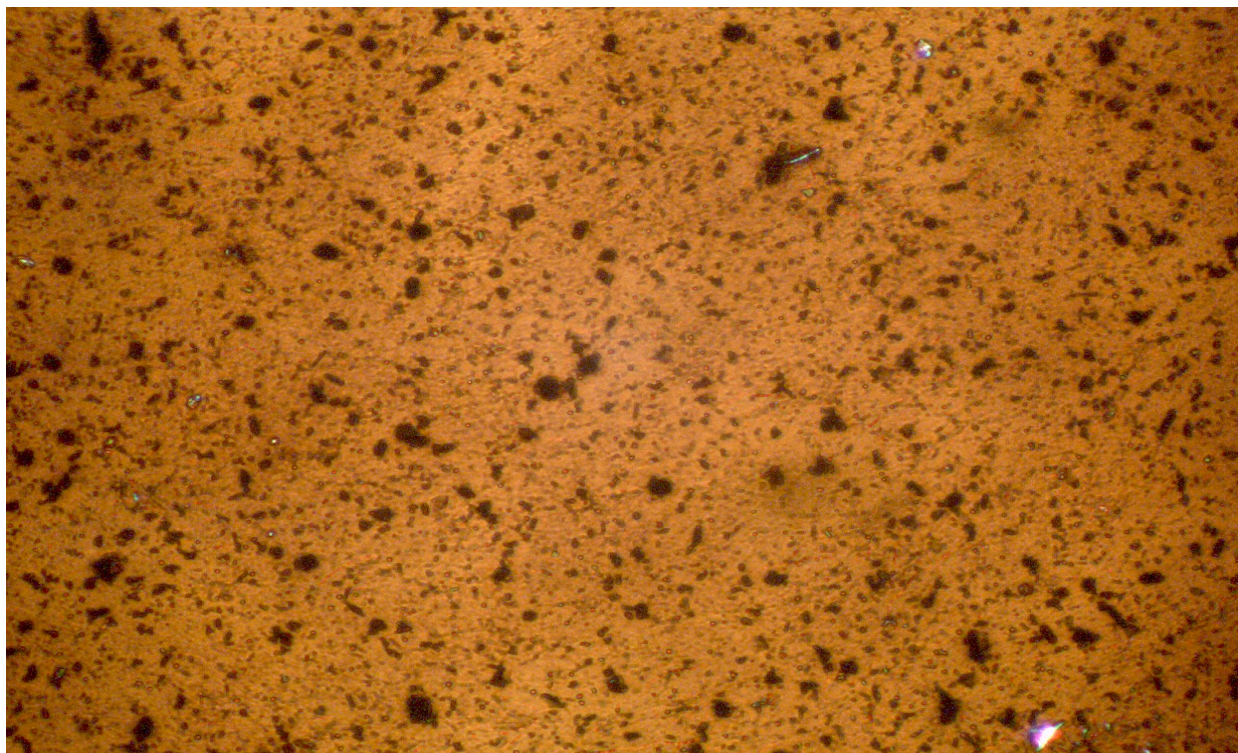
Obr. 40: Acetylacetonát chromitý , snímek z optického mikroskopu (měřítko = 100 μm).

Acetylacetonát hlinitý



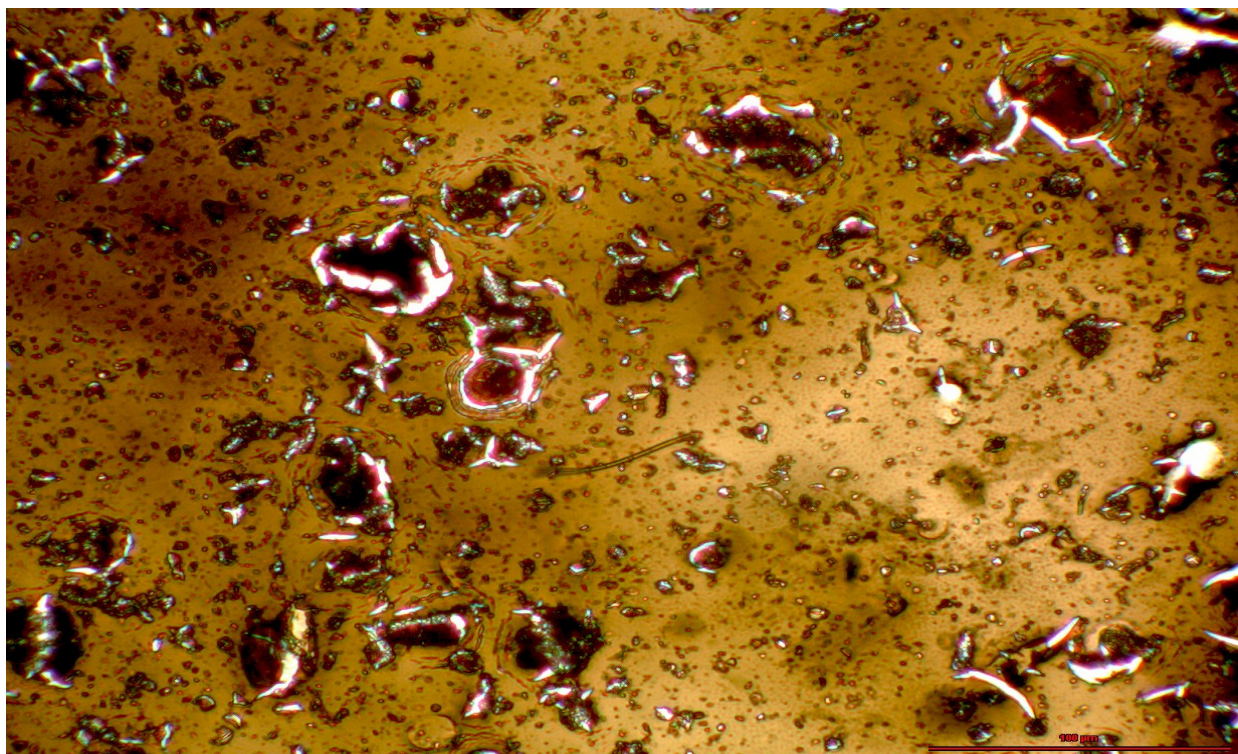
Obr. 41: Acetylacetonát hlinitý, snímek z optického mikroskopu.(měřítko = 100 μm).

Acetylacetonát kobaltnatý



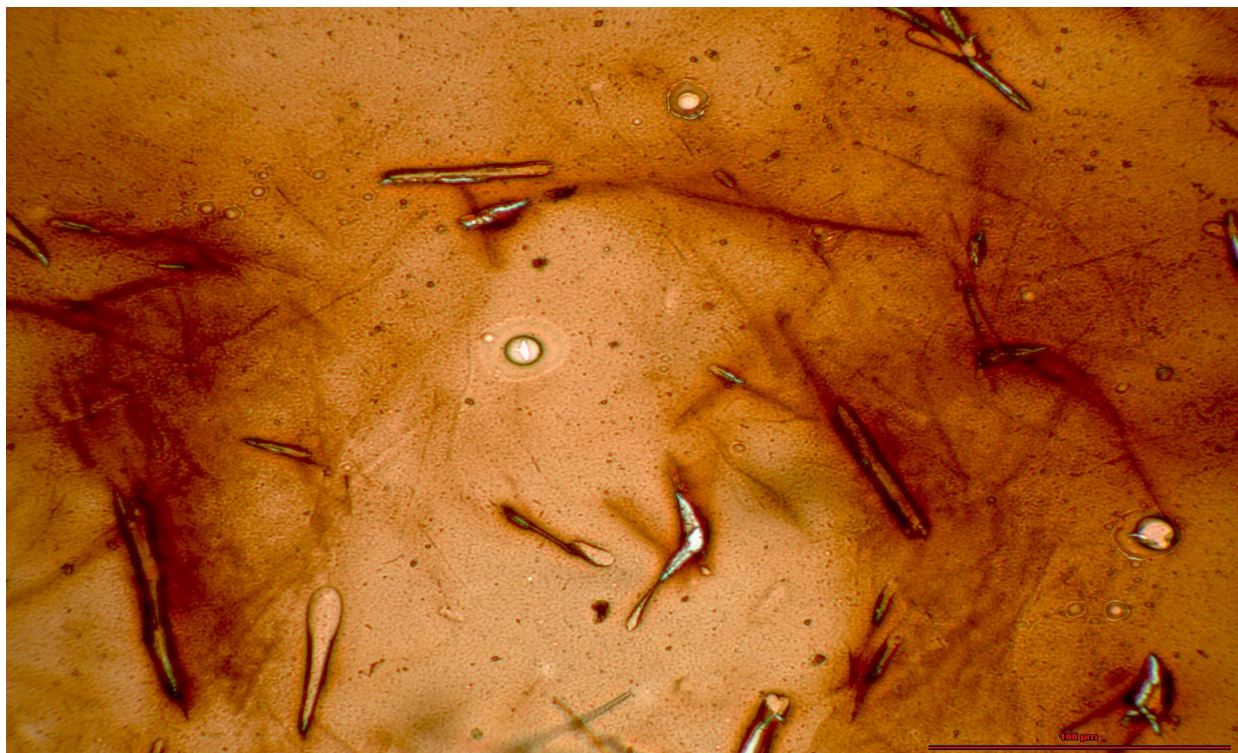
Obr. 42: Acetylacetonát kobaltnatý, snímek z optického mikroskopu (měřítko = 100 μm).

Acetylacetonát kobaltitý



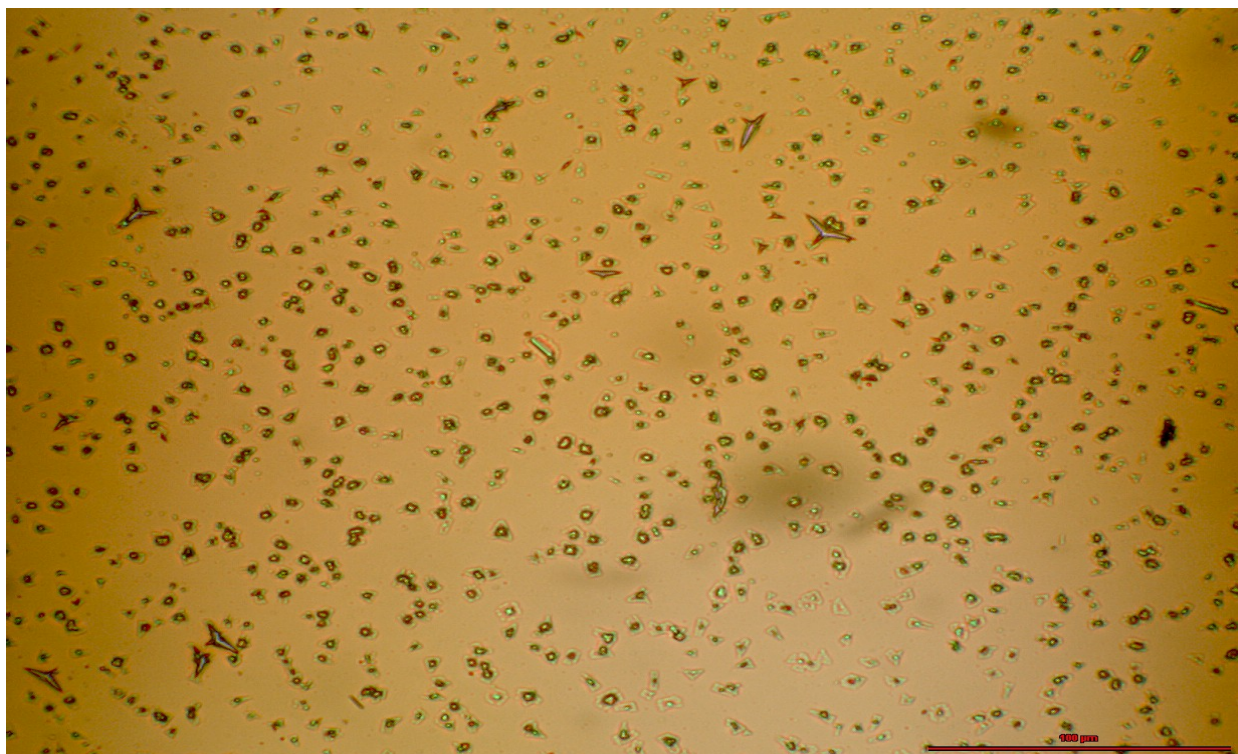
Obr. 43: Acetylacetonát kobaltitý, snímek z optického mikroskopu (měřítko = 100 μm).

Acetylacetonát mědnatý



Obr. 44: Acetylacetonát mědnatý, snímek z optického mikroskopu (měřítko = 100 μm).

Acetylacetonát železitý



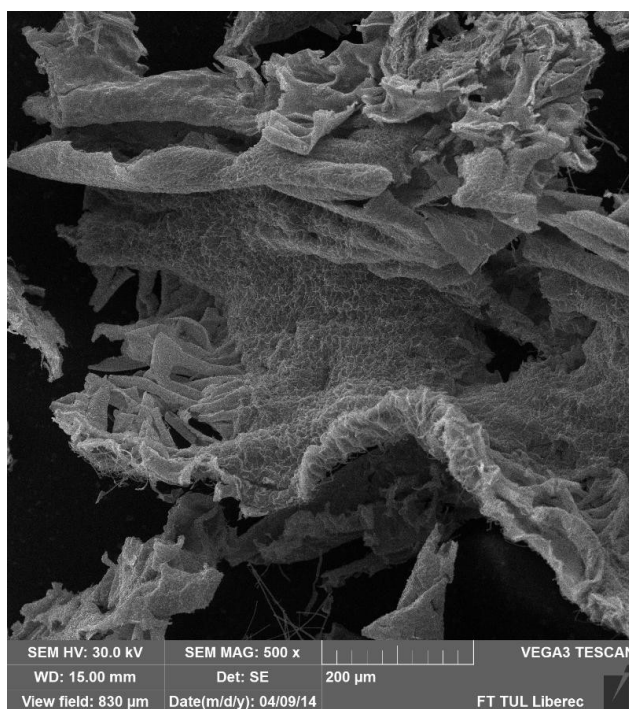
Obr. 45: Acetylacetonát železitý, snímek z optického mikroskopu (měřítko = 100 μm).

Pokusy žíhání tence natřených skleněných destiček polymerním roztokem s acetylacetonáty na 600 °C ukázaly, že se tvoří převážně souvislý film oxidu, přesto se objevují stále částice z krystalů vypadlých při sušení destiček. Nejzřetelnější jsou jehličkovité krystaly acetylaacetonátu měďnatého.

3.4 Žíhání polymerů s $\text{Fe}(\text{acac})_3$

Žíhání nanovláken v kelímku ukázalo, že velmi zředěné roztoky acetylacetonátů v polymerech mohou dát po žíhání na 600 °C téměř souvislé vrstvy oxidových nanočástic, nanovlákná s acetylacetonáty si zachovávají částečně původní strukturu vlákenné nanovrstvy vystavěnou z podstatně jemnějších nanočástic oxidů kovů. EDS ukazuje, že kromě oxidu je ve vrstvě i zkarbonizovaný uhlík z polymeru. Jeho odstranění by bylo možné dalším žíháním na vzduchu nebo při zvýšeném obsahu kyslíku v žíhací atmosféře.

Pokus č.1

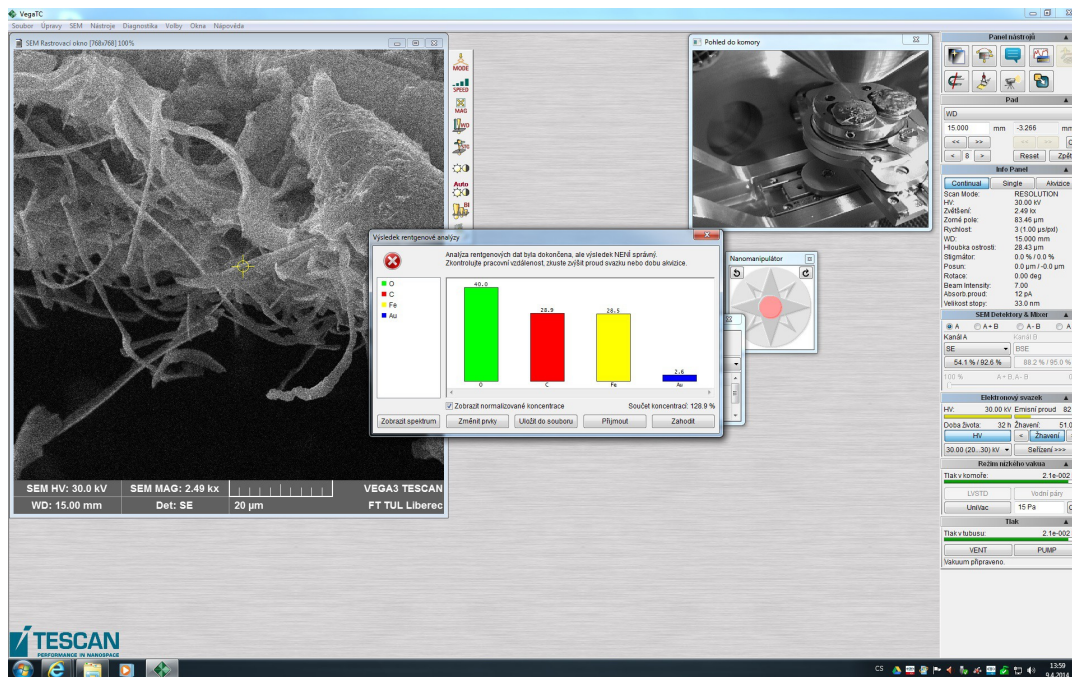


Obr. 46: Snímek SEM PVB + acetylacetonát železitý po spálení (pokus č.1).



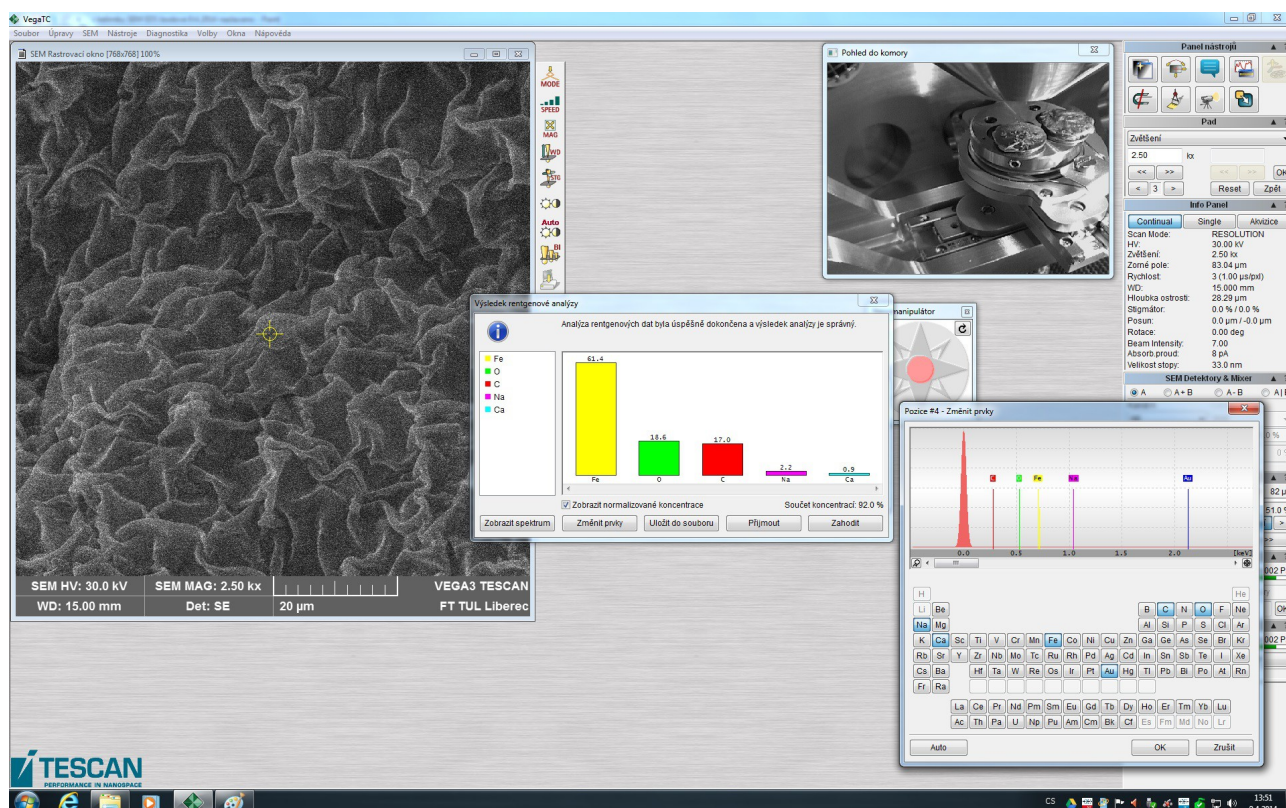
Obr. 47: Snímek SEM PVB + acetylacetonát železitý po spálení (pokus č.1).

EDS



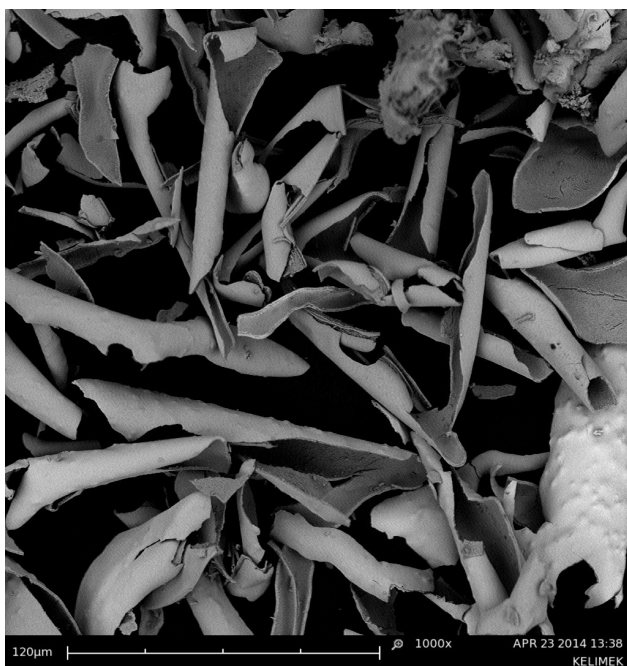
Obr. 48: EDS analýza PVB + acetylacetonát železitý po spálení (pokus č.1).

EDS s grafem

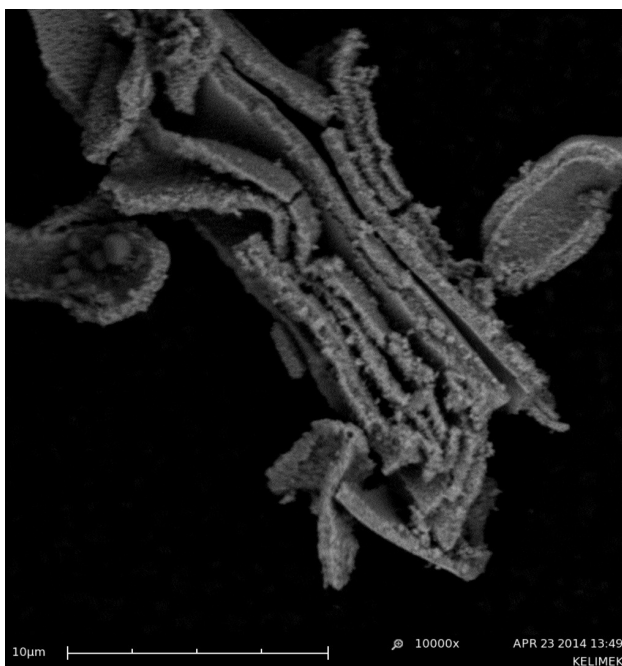


Obr. 49: EDS analýza PVB + acetylacetonát železitý po spálení (pokus č.1).

Pokus č.2



Obr. 50: Snímek SEM PVB + acetylacetonát železitý po spálení (pokus č.2).



Obr. 51: Snímek SEM PVB + acetylacetonát železitý po spálení (pokus č.2).

Závěr

Cílem mé bakalářské práce bylo seznámit se s metodami přípravy acetylacetonátů kovů a nanočástic oxidů kovů z acetylacetonátů kovů. V experimentální části bylo mým cílem seznámit dále též možnost využití acetylacetonátů pro dotování polymerních nanovláken, získávaných elektrospinningem. Připravená nanovlákná byla hodnocena pomocí rastrovací mikroskopie. Bylo prokázáno, že acetylacetonáty trojmocných kovů se velmi dobře zabudovávají do struktury polymerních nanovláken (díky jejich částečné rozpustnosti v alkoholu). Acetylacetonáty dvojmocných kovů znesnadňují přípravu nanovláken, neboť snadnou krystalizují a vznikající vlákna jsou nehomogenní. Připravená polymerní nanovlákná byla dále studována metodou DSC, která prokázala, že nad 300 °C se rozkládá jak polymer, tak i acetylacetonát. Pomocí mikroskopie a SEM byly studovány produkty po zahřívání kapky polymeru s acetylacetonáty a též nanovláknenná vrstva s acetylacetonátem železitým. Bylo zjištěno, že velmi zředěné roztoky acetylacetonátů v polymerech mohou dát po žihání na 600 °C téměř souvislé vrstvy oxidových nanočástic, nanovlákná s acetylacetonáty si zachovávají částečně původní strukturu vláknenné nanovrstvy vystavěnou z jemnějších nanočástic oxidů kovů.

Seznam použité literatury

- [1] WILLIS, Amanda L., Zhuoying CHEN, Jiaqing HE, Yimei ZHU, Nicholas J. TURRO a Stephen O'BRIEN. Metal Acetylacetonates as General Precursors for the Synthesis of Early Transition Metal Oxide Nanomaterials. *Journal of Nanomaterials* [online]. 2007, roč. 2007, s. 1–7 [vid. 19. duben 2014]. ISSN 1687-4110. Dostupné z: doi:10.1155/2007/14858
- [2] *chromium(III) acetylacetonate* | *C15H21CrO6* | *ChemSpider* [online]. [vid. 6. květen 2014]. Dostupné z: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.4588356.html>
- [3] *Aluminum acetylacetonate* | *13963-57-0* [online]. [vid. 22. duben 2014]. Dostupné z: http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB0410483.htm
- [4] *14024-48-7* | *Cobalt(II) 2,4-pentanedionate* | *Cobalt(II) acetylacetonate* | *Bis(acetylacetonato)cobalt(II)* | *12537* | *www.alfa.com* [online]. [vid. 23. duben 2014]. Dostupné z: <http://www.alfa.com/en/catalog/12537>
- [5] *13395-16-9* | *Copper(II) 2,4-pentanedionate, 98%* | *Bis(acetylacetonato)copper(II)* | *Bis(2,4-pentanedionato)copper(II)* | *A14920* | *www.alfa.com* [online]. [vid. 23. duben 2014]. Dostupné z: <http://www.alfa.com/en/catalog/A14920>
- [6] *120156-44-7* | *Nickel(II) 2,4-pentanedionate hydrate* | *Nickel(II) acetylacetonate* | *12529* | *www.alfa.com* [online]. [vid. 23. duben 2014]. Dostupné z: <http://www.alfa.com/en/catalog/12529>
- [7] *Химия, фармакология и токсикология* [online]. [vid. 22. duben 2014]. Dostupné z: <http://chemister.ru/>
- [8] НЕКРАСОВ, Б.В. *Основы общей химии*. В.м.: Химия, 1973.
- [9] LEE, Gaehang. Large-scale Facile Synthesis of Monodisperse Iron Oxide Nanoparticles in Alcohol. *Journal of Analytical Science and Technology* [online]. 2010, roč. 1, č. 2, s. 130–133 [vid. 26. duben 2014]. ISSN 20933134. Dostupné z: doi:10.5355/JAST.2010.130
- [10] QIU, Jieshan, Yongfeng LI, Yunpeng WANG, Yuliang AN, Zongbin ZHAO, Ying ZHOU a Wen LI. Preparation of carbon-coated magnetic iron nanoparticles from composite rods made from coal and iron powders. *Fuel Processing Technology* [online]. 2004, roč. 86, č. 3, s. 267–274 [vid. 4. květen 2014]. ISSN 0378-3820. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuproc.2004.03.006
- [11] VRŇATA, M, V MYSLÍK, F VYSLOUŽIL, M JELÍNEK, J LANČOK a J ZEMEK. The response of tin acetylacetonate and tin dioxide-based gas sensors to hydrogen and alcohol vapours. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2000, roč. 71, č. 1–2, s. 24–30 [vid. 19. duben 2014]. ISSN 0925-4005. Dostupné z: doi:10.1016/S0925-4005(00)00589-X
- [12] PAKRASHI, Sunandan, Swayamprava DALAI, RITIKA, B. SNEHA, N. CHANDRASEKARAN a Amitava MUKHERJEE. A temporal study on fate of Al₂O₃ nanoparticles in a fresh water microcosm at environmentally relevant low concentrations. *Ecotoxicology and Environmental Safety* [online]. 2012, roč. 84, s. 70–77 [vid. 19. duben 2014]. ISSN 0147-6513. Dostupné z: doi:10.1016/j.ecoenv.2012.06.015
- [13] *Nanotoxicology* [online]. 2014 [vid. 22. duben 2014]. Dostupné z:

<http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Nanotoxicology&oldid=594296472>

- [14] ZOU, Xiao-Yan, Bin XU, Chang-Ping YU a Hong-Wu ZHANG. Combined toxicity of ferroferric oxide nanoparticles and arsenic to the ciliated protozoa *Tetrahymena Pyriformis*. *Aquatic Toxicology* [online]. 2013, roč. 134–135, s. 66–73 [vid. 19. duben 2014]. ISSN 0166-445X. Dostupné z: doi:10.1016/j.aquatox.2013.03.006
- [15] ZHANG, Ting, Daqing HUANG, Ying YANG, Feiyu KANG a Jialin GU. Influence of iron (III) acetylacetonate on structure and electrical conductivity of Fe₃O₄/carbon composite nanofibers. *Polymer* [online]. 2012, roč. 53, č. 26, s. 6000–6007 [vid. 7. květen 2014]. ISSN 0032-3861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2012.11.015
- [16] ŠOURKOVÁ, Hana. *Příprava trisacetylacetonátu hlinitého*. 24. květen 2011
- [17] ŠEPS, Michal. *Příprava acetylacetonátu kobaltnatého*. 17. květen 2011
- [18] ŘEBÍČKOVÁ, Monika. *Příprava acetylacetonátu mědnatého*. 24. květen 2011
- [19] ŠVEC, Filip. *Dihydrát acetylacetonátu nikelnatého*. 17. květen 2011
- [20] CHRONAKIS, Ioannis S. Novel nanocomposites and nanoceramics based on polymer nanofibers using electrospinning process—A review. *Journal of Materials Processing Technology* [online]. 2005, roč. 167, č. 2–3, 2005 International Forum on the Advances in Materials Processing Technology, s. 283–293 [vid. 23. duben 2014]. ISSN 0924-0136. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmatprotec.2005.06.053
- [21] *Nanovlákn – Wikipedie* [online]. [vid. 23. duben 2014]. Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Nanovl%C3%A1kno>
- [22] ZAHŘÁDKOVÁ, Simona. *Příprava nanovláknenných vrstev pomocí electrospinningu* [online]. 2012. Dostupné z: <http://www1.fs.cvut.cz/stretech/2012/sbornik/31.pdf>
- [23] KESSICK, Royal, John FENN a Gary TEPPER. The use of AC potentials in electrospraying and electrospinning processes. *Polymer* [online]. 2004, roč. 45, č. 9, s. 2981–2984 [vid. 23. duben 2014]. ISSN 0032-3861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2004.02.056
- [24] KOŠŤÁKOVÁ, Eva. Úvod do elektrostatického zvlákňování. In: . B.m.
- [25] POKORNY, Pavel, Eva KOSTAKOVA, Filip SANETRNIK, Petr MIKES, Jiri CHVOJKA, Tomas KLAOUS, David LUKAS a Jaroslav BERAN. Fyzikální principy tvorby nanovláken. In: . B.m. 2013.
- [26] SHAHID, Muhammad, Mazhar HAMID, Muhammad MAZHAR, Mohammad AZAD MALIK a James RAFTERY. Bis(acetylacetonato- $\kappa^2 O, O'$)[copper(II)nickel(II)(0.31/0.69)]: a mixed-metal complex. *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online* [online]. 2010, roč. 66, č. 8, s. m949–m949 [vid. 11. květen 2014]. ISSN 1600-5368. Dostupné z: doi:10.1107/S160053681002756X
- [27] CHRZANOWSKI, Lars S. von, Martin LUTZ a Anthony L. SPEK. α -Tris(2,4-pentanedionato- $\kappa^2 O, O'$)chromium(III) at 290 and 110 K: a new δ phase at 110 K. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* [online]. 2007, roč. 63, č. 8, s. m377–m382 [vid. 11. květen 2014]. ISSN 0108-2701, 1600-5759. Dostupné z: doi:10.1107/S0108270107033823